Neue Untersuchungen über die Chemie der Polymolybdationen in wässriger Lösung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Christian Thieme

aus Grimma

D 188

1962

Neue Untersuchungen über die Chemie der Polymolybdationen in wässriger Lösung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Christian Thieme

aus Grimma

D 188

Gutachter: Professor Dr.K.F.Jahr
Professor Dr.P.W.Schenk

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1962

Tag der Promotion: 25. Juli 1962

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einführung	1
II. Problemstellung	5
III. Kristallisationsversuche an Natriummolybdatlösungen verschiedener Azidifikation	6
A. Darstellung von Lösungen verschiedener Azidifikation	6
1. Behandlung des Ionenaustauschers	6
2. Kapazitätsbestimmung des Austauschers	8
3. Herstellung der Stammlösungen	8
4. Analyse der Stammlösungen	9
a. Analysenmethode	9
b. Analysenergebnisse	11
B. Die Kristallisationsprodukte	12
1. Natriumparamolybdat	12
2. Natrium (1:3)-Molybdat (sogenanntes Natriumtrimolybdat)	13
3. Natriummetamolybdat	14
4. Debye-Scherrer Diagramme der erhaltenen Molybdate	15
C. Ergebnisse der Kristallisationsversuche	17
IV. Fällungen aus verdünnten Molybdatlösungen	20
A. Das Fällungsprodukt	21
B. Fällungen von Rubidiummetamolybdat aus verdünnten Molybdatlösungen verschiedener Azidifikation	22
C. Fällungen aus verschieden konzentrierten Lösungen	23
D. p_H - Messungen	24
E. Ergebnisse der Fällungsversuche mit Rubidiumionen	25

Seite

V. Der Nachweis eines Dodekamolybdations in Lösung 27

A. Konduktometrische Titration von Molybdatlösung mit Phosphorsäure 28

B. Reaktion von sauren Molybdatlösungen mit Methylrot 29

C. Konduktometrische Titration von sauren Molybdatlösungen mit Methylrot 30

D. Spektrophotometrische Untersuchungen 33

E. Ergebnisse der Untersuchungen zum Nachweis eines Dodekamolybdations 34

VI. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Polymolybdationen 37

VII. Zusammenfassung 43

Tabellenanhang 45

Literaturverzeichnis 56

I. Einführung

Die Salze von Isopolysäuren sind seit ihrer Entdeckung vor etwa 100 Jahren immer wieder gründlich untersucht worden. Dennoch ist die Forschung auf diesem Gebiet auch heute noch keineswegs abgeschlossen. Die Einführung moderner Untersuchungsmethoden hat nicht nur neue Erkenntnisse gebracht, sondern auch eine Vielzahl von neuen und interessanten Problemen aufgezeigt, so daß gerade in den letzten Jahren in der Literatur ein starkes Anwachsen der Arbeiten, die sich mit Polysäuren beschäftigen, zu beobachten ist.

Die ersten Untersuchungen der Salze von Polysäuren waren rein analytischer Natur. Die Polymolybdate, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, wurden erstmalig von F. Ullik (2) untersucht. Ullik beschreibt eine Reihe von acht verschiedenen Molybdaten.

Normale Molybdate		1 Alk_2O. 1 MoO_3.aq,
Dimolybdate		1 Alk_2O. 2 MoO_3.aq,
Paramolybdate		5 Alk_2O.12 MoO_3.aq
	oder	3 Alk_2O. 7 MoO_3.aq,
Trimolybdate		1 Alk_2O. 3 MoO_3.aq,
Tetra- oder Metamolybdate		1 Alk_2O. 4 MoO_3.aq,
Oktomolybdate		1 Alk_2O. 8 MoO_3.aq,
Dekamolybdate		1 Alk_2O.10 MoO_3.aq und
16-Molybdate		1 Alk_2O.16 MoO_3.aq.

Die Nomenklatur der Polymolybdate ist leider recht uneinheitlich. Während von manchen Autoren das Base-Säure-Verhältnis zur Klassifizierung benutzt wird - so wird z.B. die Verbindung 3 Alk_2O.7 MoO_3.aq als (3 : 7)-Molybdat bezeichnet - werden von anderen die Bezeichnungen Di-, Tri-, Tetra-, Oktomolybdat usw. gebraucht, wobei die griechische Zahl die Zahl der Molybdänatome angibt, die mindestens in einem Molekül vorhanden sein muß. Daneben sind für die häufigsten und charakteristischsten Salze Trivialnamen wie Para- und Metamolybdat in Gebrauch. Mit Paramolybdat werden

die (3 : 7)- bzw. (5 : 12)-Molybdate, mit Metamolybdat die (1 : 4)- oder Tetramolybdate bezeichnet.

Um den Lösungszustand eines Polymolybdates zu charakterisieren, hat sich ein von I. Lindqvist (6) eingeführter Begriff als zweckmäßig erwiesen, die sogenannte "Azidifikation". Unter Azidifikation versteht man die Zahl der Äquivalente H^+, die in Lösung zu einem Mol MoO_4^{2-} zugesetzt werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Literatur über Polymolybdate und eine zusammenfassende Betrachtung des jetzigen Standes der Forschung findet sich in der kürzlich angefertigten Dissertation von G.Leuschke (1), so daß hier nur die Arbeiten diskutiert werden sollen, die mit der Problemstellung in direktem Zusammenhang stehen.

Die analytischen Ergebnisse von F.Ullik (2) wurden in zahlreichen Untersuchungen von anderen Autoren nachgeprüft und zum großen Teil bestätigt. Derartige Untersuchungen sind äußerst schwierig, da sich manche Salze nur sehr wenig im Base-Säure-Verhältnis unterscheiden, so daß große Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsmaterialien und an die Analysengenauigkeit gestellt werden müssen. So ist z.B. bis heute noch nicht entschieden, ob das sogenannte Paramolybdat die Zusammensetzung 3 $Me_2O.7\ MoO_3.aq$ oder 5 $Me_2O.12\ MoO_3.aq$ hat.

Das Base-Säure-Verhältnis eines Salzes gibt nur wenig Auskunft über den Ionenzustand in der Lösung, aus der dieses Salz kristallisiert. Weder über die Ionenladung noch über die Ionengröße lassen sich aus diesem Verhältnis exakte Angaben machen.

Untersuchungen zur Ermittlung der Ionengröße der Polymolybdate wurden erstmalig von G.Jander, K.F.Jahr und W. Heukeshoven (3) durchgeführt. Sie bestimmten die Diffusionskoeffizienten von Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom p_H und stellten unter Mitverwendung von Ergebnissen aus konduktometrischen Titrationen die ersten Reaktionsgleichungen über die Kondensationsvorgänge im Polymolybdatsystem auf.

E.Darmois (4) und J.Byé (5) führten als physikalisch-chemisch besser begründete Methode an Stelle der Diffusionsmethode die Salzkryoskopie in die Polysäureforschung ein.

Mit Hilfe der kryoskopischen Meßergebnisse formulierte J.Byé (33) folgende Reaktionsgleichungen für die Kondensationsvorgänge der Molybdate in konzentrierteren Lösungen (c>o,8 Mole Mo/l)

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O$$

$$6\ Mo_7O_{24}^{6-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons 7\ Mo_6O_{20}^{4-} + 4\ H_2O$$

$$Mo_6O_{20}^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HMo_6O_{20}^{3-}$$

Seine Messungen hatten ergeben, daß der mittlere Kondensationsgrad der Molybdationen in etwa 1 molaren Lösungen bei der Stufe des Paramolybdations ($8\ H^+ / 7\ MoO_4^{2-}$, Azidifikation 1,142) sein Maximum hat und 7 beträgt, bei weiterem Ansäuern geht der Wert auf 6 zurück.

J. Byé erkannte ferner, daß die Kondensationsvorgänge konzentrationsabhängig sind, in verdünnten (c<o,2 Mole Mo/l) Lösungen nahm er folgendes Gleichgewicht an:

$$4\ MoO_4^{2-} + 6\ H^+ \rightleftharpoons Mo_4O_{13}^{2-} + 3\ H_2O\ ,$$

da er auf kryoskopischem Wege in verdünnten Lösungen bei der Azidifikation 1,5 einen mittleren Kondensationsgrad von 4 gefunden hatte.

Die Deutung erschien sehr schlüssig und einleuchtend und stand zu keiner bekannten Tatsache im Widerspruch.Erst durch Röntgenstrukturuntersuchungen des Ammoniummetamolybdats von I.Lindqvist (6) (7) (8) tauchten Zweifel an der Byé'schen Auffassung auf.

I.Lindqvist stellte fest, daß die Elementarzelle des Ammoniummetamolybdats durch Oktomolybdationen, $Mo_8O_{26}^{4-}$, gebildet wird. Eine Tatsache, die mit der Annahme unvereinbar war, daß die Metamolybdatlösung saure Hexamolybdationen enthält.

Bei kryoskopischen Messungen ist zu beachten, daß nur die Teilchenzahl erfaßt wird und somit nur ein mittlerer Kondensationsgrad resultiert. Das Ergebnis ist also nicht

mehr eindeutig, wenn mehrere Ionenarten gleichzeitig vorliegen. Gerade im Falle des Metamolybdates ist aber ein derartiges Gleichgewicht zwischen mehreren Ionen durchaus in Erwägung zu ziehen, da ja J. Byé (33) selbst festgestellt hat, daß die Teilchenzahl einer Metamolybdatlösung konzentrationsabhängig ist. Der von J.Byé gefundene mittlere Kondensationsgrad könnte so erklärt werden, daß ein Oktomolybdation, $Mo_8O_{26}^{4-}$, mit einem kleineren, z.B. einem monomeren Ion im Gleichgewicht steht.

I.Lindqvist hat keine Ionengewichtsoestimmungen durchgeführt. Auf Grund seiner röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen - er untersuchte neben den Ammoniummetamolybdaten $(NH_4)_2O.4\ MoO_3.2\ H_2O$ und $(NH_4)_2O.4\ MoO_3.2{,}5\ H_2O$ auch das Ammoniumparamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\ H_2O$ - und gestützt durch spektrophotometrische Messungen (40) nimmt er ein siebenfach kondensiertes Paramolybdation und ein achtfach kondensiertes Metamolybdation in konzentrierteren Lösungen als einzige Teilchen im Azidifikationsbereich 1 bis 1,5 an. Über die Ionen in stärker sauren sowie in verdünnteren Lösungen macht er keine Aussagen. Die Existenz eines Tetramolybdations $Mo_4O_{13}^{2-}$, das nach Byé in verdünnten Lösungen vorliegen soll, hält er aus räumlichen Gründen für unwahrscheinlich, da sich ein solches Teilchen nicht aus Oktaedern aufbauen läßt. Aus dem gleichen Grunde bezweifelt er die Existenz eines sogenannten Trimolybdations $Mo_6O_{20}^{4-}$. Die kristallisierten Trimolybdate faßt er als Doppelsalze von Para- und Metamolybdaten auf.

Diese Unterschiede in den Auffassungen von J.Byé und I.Lindqvist gaben den Anstoß für die vorliegende Arbeit.

II. Problemstellung

Durch Kristallisationsversuche an Natriummolybdatlösungen verschiedener Azidifikation sollen die Existenzgebiete der verschiedenen Polymolybdationen ermittelt werden. Speziell soll geklärt werden, ob ein Ion der Azidifikation 1,33 (das sogenannte Trimolybdation) als selbständiges Teilchen existiert. Ferner soll durch exakte Analysen noch einmal die Zusammensetzung des Paramolybdats überprüft werden.

Durch Fällungen aus verschieden konzentrierten Metamolybdatlösungen soll untersucht werden, ob in diesen Lösungen ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen oktomeren und monomeren Ionen besteht. - G.Leuschke (1) diskutierte bereits die Möglichkeit, daß in solchen Lösungen oktomere und monomere Molybdationen sowie freie Molybdänsäure in einem solchen Verhältnis nebeneinander existieren, daß der kryoskopisch feststellbare mittlere Kondensationsgrad vier beträgt.

III. Kristallisationsversuche an Natriummolybdatlösungen verschiedener Azidifikation

A. Darstellung von Lösungen verschiedener Azidifikation

Normalerweise werden saure Molybdatlösungen durch Ansäuern von Na_2MoO_4-Lösungen mit Mineralsäure hergestellt. Diese Methode hat den Nachteil, daß eine solche Lösung und damit auch das Kristallisat Fremdsalz enthält, das nur in begrenztem Maße ausgewaschen werden kann, da die Natriumpolymolybdate relativ leicht löslich sind. Die exakte Ermittlung des analytischen Verhältnisses von Na : Mo wird durch die Anwesenheit des Fremdsalzes sehr erschwert.

Es wurde deshalb ein Verfahren ausgearbeitet, mit dessen Hilfe es möglich ist, Lösungen jeder Azidifikation fremdsalzfrei herzustellen. Das Verfahren beruht darauf, daß die Natriumionen einer Na_2MoO_4-Lösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers durch Wasserstoffionen ersetzt werden. Durch Variation der Ionenaustauschermenge läßt sich bei bekannter Austauschkapazität jede gewünschte Azidifikation mit guter Genauigkeit einstellen.

Auf diese Weise wurden zwei Reihen von Stammlösungen (konzentrierte und verdünnte) verschiedener Azidifikation hergestellt.

1. Behandlung des Ionenaustauschers

Für die Darstellung der Lösungen wurde der stark saure Kationenaustauscher Permutit RS verwendet. - Der Austauscher wurde in Form des Natriumsalzes geliefert, so daß er erst mit H^+-Ionen beladen werden mußte. Hierfür wurde die in Abbildung 1 gezeigte Apparatur benutzt. Die Säule wurde so weit mit Austauscher gefüllt, daß beim Rühren mit dem Spi-

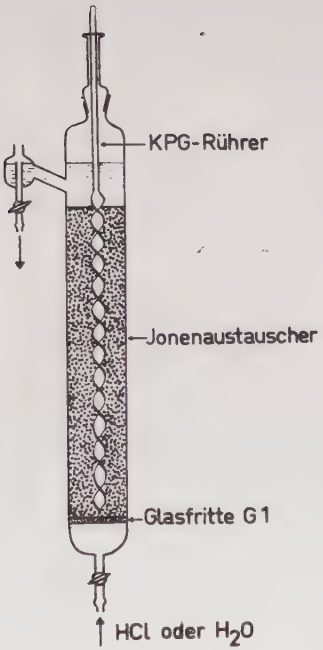


Abbildung 1

ralrührer der Austauscher nicht das oben angebrachte seitliche Abflußrohr erreichte. - Unter ständigem Rühren wurde von unter langsam 2 n Salzsäure durchgeleitet. Um zu prüfen, wann die Austauschreaktion beendet ist, wurden von Zeit zu Zeit jeweils 5o ml der abfließenden Salzsäure zur Trockene eingedampft, mit nur wenig Tropfen destillierten Wassers aufgenommen, und die Flammenfärbung am Platindraht beobachtet. Nahm die Intensität der Flammenfärbung nicht

mehr merklich ab, so wurde die Behandlung mit Salzsäure abgebrochen.

Bei einem Fassungsvermögen der Säule von etwa einem Liter Austauscher (maßgebend ist das Schüttvolumen in Wasser) wurden für diese Operation 3o - 4o l 2 n Salzsäure benötigt. Danach wurde in der gleichen Weise mit destilliertem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat keine Chlorionen mehr nachzuweisen waren.

Um den Austauscher in der beschriebenen Weise verwenden zu können, mußte die Menge von austauschfähigen H^+-Ionen pro cm^3 Austauscher, die "Austauscherkapazität", festgestellt werden.

2. Kapazitätsbestimmung des Austauschers

Aus einer geeigneten Bürette wurde eine bestimmte Menge Austauscher abgemessen, wobei der Austauscher stets vollständig mit Wasser bedeckt sein mußte. Zu dem Austauscher wurde eine bestimmte Menge einer genau 1n Natronlauge gegeben, und zwei Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Danach wurde die Lösung durch Druckfiltration über ein Membranfilter der Durchlässigkeitsstufe "feinst" vom Austauscher getrennt.

Durch Titration mit n/1o Salzsäure wurde festgestellt, wieviel von der zugegebenen Natronlauge noch vorhanden war. Die danach berechnete Kapazität von austauschfähigen H^+-Ionen pro cm^3 Austauscher lag bei allen Ansätzen um 2,2 Milliäquivalent H^+-Ionen pro cm^3.

3. Herstellung der Stammlösungen

Eine abgewogene Menge Natriummolybdat ($Na_2MoO_4.2\ H_2O$, p.a. Merck) wurde in etwa 5o ml destilliertem Wasser gelöst, danach die berechnete Menge Austauscher und noch so viel Wasser zugegeben, daß ein Gesamtvolumen von 1oo - 15o ml vorlag. Nun wurde zwei Stunden auf einer Schüttelma-

schine geschüttelt und danach, wie schon bei der Bestimmung der Austauscherkapazität beschrieben, die Lösung durch Druckfiltration (als Arbeitsgas wurde Stickstoff verwendet) vom Austauscher abgetrennt. Nach drei- bis viermaligem Nachwaschen mit destilliertem Wasser war die Operation beendet.

Zwei Reihen von Molybdatlösungen wurden auf diese Art hergestellt:

1. Lösungen, die nach der Filtration so weit verdünnt wurden, daß sie o,1 molar an Molybdän waren.
2. Lösungen, die nach der Filtration so weit konzentriert wurden, daß sie 2 molar an Molybdän waren.

Die o,1 molaren Lösungen wurden zu den später beschriebenen Fällungsversuchen mit Rubidiumionen verwendet. Der Gehalt an Molybdän wurde durch Bestimmung mit 8-Oxychinolin nach Balanescu (lo) kontrolliert.

Die Lösungen der zweiten Reihe, die zum Studium der aus konzentrierten Lösungen kristallisierenden Natriumsalze vorgesehen waren, wurden im Vakuum unter Stickstoff bei Zimmertemperatur so weit eingeengt, daß sie etwa 2 molar an Molybdän waren. Selbst in Lösungen hoher Azidifikationen ($1{,}5\ H^+/MoO_4^{2-}$ und darüber) trat bei dieser Konzentration nicht sogleich ein Kristallisat auf.

Die Azidifikation der Stammlösungen konnte nach der Ionenaustauschmethode selbstverständlich nur ungefähr eingestellt werden. Die genaue Bestimmung der Azidifikation wurde auf analytischem Wege durch Ermittlung des Verhältnisses Na:Mo vorgenommen.

4. Analyse der Stammlösungen

a) Analysenmethode

Zur Feststellung des Verhältnisses von Na : Mo wurde ein Teil der zu untersuchenden Lösung bis zur Trockene eingedampft, und das trockene Produkt nach einer von G.Jander

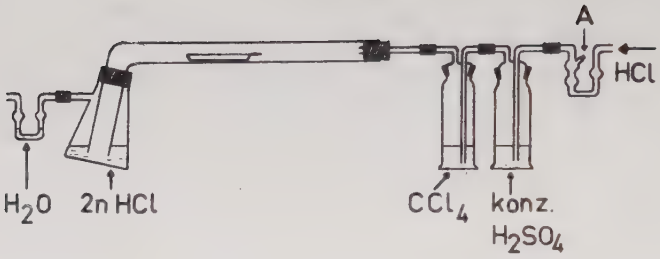


Abbildung 2

(11) beschriebenen Methode analysiert.

Die Analysenprobe wird in der abgebildeten Apparatur (Abbildung 2) im Schiffchen allmählich mit einem Bunsenbrenner erhitzt, und ein langsamer Strom von Chlorwasserstoffgas darübergeleitet. Ein Bunsenbrenner wurde der elektrischen Beheizung vorgezogen, weil so während des Arbeitsganges ständig darauf geachtet werden kann, daß die Probe nicht schmilzt. Nach Beendigung der Reaktion wird am Ansatzstutzen A eine Stickstoffbombe angeschlossen. Dann läßt man die Apparatur unter Durchleiten von Stickstoff erkalten. Im Schiffchen ist jetzt nur noch Natriumchlorid, während sich das Molybdän, das als Molybdänoxychlorid nach

$$Na_2MoO_4 + 4\ HCl \rightleftharpoons 2\ NaCl + MoO_2Cl_2 + 2\ H_2O$$

absublimiert worden ist, in der Vorlage und zum Teil auch noch im Knick oder im absteigenden Teil des schwerschmelzbaren Glasrohres befindet. Das Natriumchlorid wird zurückgewogen, während das Molybdän mit 8-Oxychinolin bestimmt wird.

In der Arbeit von G.Jander (11) wird vorgeschlagen, das zu analysierende Produkt mit Ammoniumchlorid zu überschichten. Davon wurde jedoch in der hier vorliegenden Arbeit Abstand genommen, da sich zeigte, daß hierbei stets ein wenig Kohlerückstand im Schiffchen bleibt. Dieser Kohlerückstand kann nur von auch im analysenreinen Ammoniumchlorid vorhan-

denen Stoffen, wahrscheinlich von Aminen, stammen.

Um mit der Methode vertraut zu werden, wurde zunächst das Ausgangssalz, $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$, analysiert. Die Ergebnisse dieser Testanalysen wichen, nachdem alle Störungsquellen beseitigt waren, von dem theoretisch geforderten Wert höchstens um o,1 % ab.

b. Analysenergebnisse

Durch die Analysen wurde festgestellt (Zahlenwerte siehe Anhang Seite 45ff.), daß die hergestellten Stammlösungen folgende Azidifikationen hatten:

2 m Lösungen		o,1 m Lösungen	
Lösung Nr.	Azidifikation	Lösung Nr.	Azidifikation
1	1,16 H^+/MoO_4^{2-}	1	1,19 H^+/MoO_4^{2-}
2	1,2o " "	2	1,3o " "
3	1,31 " "	3	1,34 " "
4	1,4o " "	4	1,4o " "
5	1,49 " "	5	1,45 " "
6	1,54 " "	6	1,52 " "
7	1,57 " "	7	1,55 " "
8	1,63 " "	8	1,57 " "
9	1,66 " "	9	1,59 " "
		1o	1,6o " "
		11	1,64 " "

B. Die Kristallisationsprodukte

Die konzentrierten Stammlösungen wurden im Kühlschrank bei 4°C der Kristallisation überlassen. Die Tendenz zur Kristallbildung war in allen Lösungen trotz der recht hohen Konzentration gering. Teilweise mußte mehrere Wochen gewartet werden, bis sich die ersten Kristalle abschieden.

In dem untersuchten Azidifikationsbereich (1,16 - 1,66) traten lediglich drei verschiedene Verbindungen auf:

1. Natriumparamolybdat
2. Natrium (1:3)-Molybdat
   (sogenanntes Natriumtrimolybdat)
3. Natriummetamolybdat

Die drei Verbindungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

1. Natriumparamolybdat

Das Natriumparamolybdat scheidet sich aus der Lösung als zusammenhängender, großer Block aus. Es enthält große Mengen Kristallwasser und verwittert daher sehr schnell. In der Literatur werden folgende Angaben über die Zusammensetzung gemacht:

W.Lotz (16), M.Delafontaine (17), F.Ullik (2), J.Byé (12) und I.Lindqvist (9)(13) geben es als

$$3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3 \cdot aq \quad \text{an,}$$

während es P.Klason (18), G.Wempe (2o), A. Rosenheim (21) und G.Jander (3) als

$$5\ Na_2O \cdot 12\ MoO_3 \cdot aq \quad \text{formulieren.}$$

Das zuletzt genannte Base-Säure-Verhältnis schreibt A.Junius (19) auch dem Barium- und Thalliumparamolybdat zu.

J.Byé und I.Lindqvist formulieren das Salz als $3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3 \cdot 22\ H_2O$, weil sie 21,8o bzw. 21,82 H_2O pro Formeleinheit finden.

Die eigenen Analysen ergaben die Formel

$3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3 \cdot 22\ H_2O$.

Die Analysenwerte sind im Anhang (Seite 52) aufgeführt.

2. Natrium (1:3)-Molybdat
(sogenanntes Natriumtrimolybdat)

Das sogenannte Natriumtrimolybdat bildet sehr kleine, miteinander stark verfilzte Nädelchen. Gut ausgebildete Kristalle erhält man, wenn es aus verhältnismäßig verdünnter Lösung auskristallisiert. Abbildung 3 zeigt Kristalle, die aus einer Lösung erhalten wurden, aus der schon einmal gebildetes Trimolybdat abgesaugt worden war.

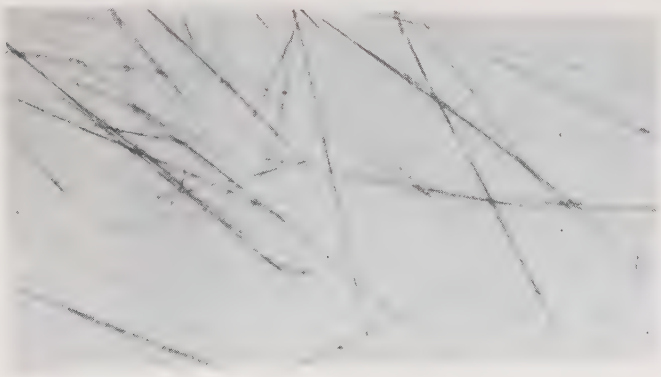


Abbildung 3

Natriumtrimolybdat ist in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht löslich. Durch seine Kristallstruktur - lange, dünne Nadeln - verfilzt es stark beim Absaugen und läßt sich schwer trocknen. Bei der Analyse wird daher leicht ein zu hoher Wassergehalt gefunden.

Beschrieben wird das sogenannte Trimolybdat von A.Travers und L.Malaprade (22), A.Rosenheim (23) und J.Byé (14) (24) als

$$Na_2O \cdot 3\ MoO_3 \cdot 7\ H_2O$$

Die eigene Analyse ergab die Formel

$$Na_2O \cdot 3\ MoO_3 \cdot 6\ H_2O \cdot$$

Die Einzelwerte der Analysen findet man im Anhang, Seite 52.

3. Natriummetamolybdat

Das Natriummetamolybdat ist schwach gelb gefärbt und kristallisiert, wie Abbildung 4 zeigt, stäbchenförmig.

Abbildung 4

Ebenso wie das sogenannte Natriumtrimolybdat ist das Natriummetamolybdat in kaltem Wasser wenig, dagegen in heißem Wasser leicht löslich. Das Trocknen des Salzes bereitet keine Schwierigkeiten.

Das Natriummetamolybdat wird beschrieben von F.Ullik (2) und G.Wempe (15) als $Na_2O.4\ MoO_3.6\ H_2O$, von A.Rosenheim und J.Felix (25) als $Na_2O.4\ MoO_3.5{,}5\ H_2O$, von A.Travers und L.Malaprade (26) als $Na_2O.4\ MoO_3.7\ H_2O$ sowie von J.Byé (27) bei Fällung mit Alkohol als $Na_2O.4\ MoO_3.6\ H_2O$.

Die eigenen Analysen ergaben die Formel

$$Na_2O \cdot 4\ MoO_3 \cdot 6\ H_2O \cdot$$

Einzelwerte der Analysen siehe Anhang, Seite 53.

Von I.Lindqvist wurden, wie bereits in der Einführung erwähnt, zwei Ammonium metamolybdate röntgenographisch untersucht. Das eine Salz mit der Zusammensetzung $(NH_4)_2O.4\ MoO_3.2\ H_2O$ wurde nach einer Vorschrift von G.Wempe (28), das andere mit der Zusammensetzung $(NH_4)_2O.4\ MoO_3.2{,}5\ H_2O$ nach einer Vorschrift von G.A.Barbieri (29) hergestellt. Bei beiden Molybdaten stellte Lindqvist fest, daß die Elementarzelle mit 8 Molybdänatomen besetzt ist.

4. Debye - Scherrer Diagramme der erhaltenen Molybdate

Von sämtlichen erhaltenen Molybdaten wurden Pulverdiagramme aufgenommen. Die Diagramme der Molybdate mit gleicher analytischer Zusammensetzung waren dabei stets identisch, unabhängig davon, aus welcher Lösung sie auskristallisiert waren.

Es werden die Aufnahmen wiedergegeben von $3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3.22\ H_2O$, $Na_2O.3\ MoO_3.6\ H_2O$ und $Na_2O.4\ MoO_3.6\ H_2O$. Außerdem werden die Diagramme von $Na_2MoO_4.2\ H_2O$ und von Molybdänsäurehydrat (Firma Riedel de Haen) gezeigt, um zu beweisen, daß in keinem der erhaltenen Molybdate freie Molybdänsäure enthalten ist.

Die Aufnahmen wurden mit einem Röntgengerät Mikro Müller III durchgeführt, das Anodenmaterial war Kupfer. Es wurde ein Nickelfilter verwendet, um die neben der K_α-Strahlung entstehende K_β-Strahlung zu absorbieren. Mit einem Proportionalzählrohr, das sich mit einer Geschwindigkeit von 1° pro Minute um das Präparat bewegte, wurden die Impulse aufgenommen und von einem elektronischen Kompensographen niedergeschrieben.

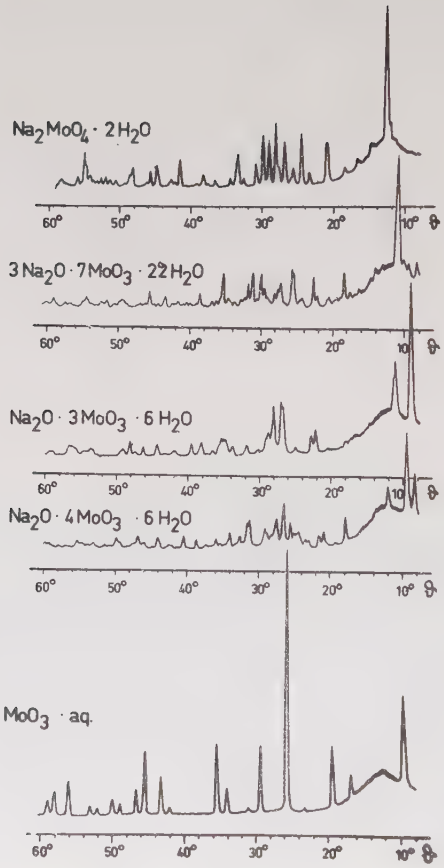


Abbildung 5

Das Präparat wurde im Achatmörser zerrieben, durch ein Sieb gestrichen, dessen Maschenweite 40 μ betrug, und auf einen Präparatehalter aus Plexiglas aufgetragen.

C. Ergebnisse der Kristallisationsversuche

Um eine übersichtliche Darstellung zu ermöglichen, soll in tabellarischer Form gezeigt werden, welche der soeben beschriebenen 3 Molybdate aus den einzelnen Stammlösungen verschiedener Azidifikation auskristallisierten.

Lösung			Kristallisat
Nr.	H^+/MoO_4^{2-}	analytische Zusammensetzung	
1).	1,16	Na_2O . 2,38 MoO_3	(1) 3 Na_2O . 7 MoO_3 (2) Na_2O . 3 MoO_3
	Das sogenannte Trimolybdat ist hier nur in so geringen Mengen ausgefallen, daß es nur auf Grund seiner Kristallstruktur identifiziert werden konnte.		
2)	1,2o	Na_2O . 2,5o MoO_3	(1) 3 Na_2O . 7 MoO_3 (2) Na_2O . 3 MoO_3
3)	1,31	Na_2O . 2,9o MoO_3	Na_2O . 3 MoO_3
4)	1,4o	Na_2O . 3,33 MoO_3	(1) Na_2O . 3 MoO_3 (2) Na_2O . 4 MoO_3
5)	1,49	Na_2O . 3,92 MoO_3	Na_2O . 4 MoO_3
6)	1,54	Na_2O . 4,35 MoO_3	Na_2O . 4 MoO_3
7)	1,57	Na_2O . 4,65 MoO_3	Na_2O . 4 MoO_3
8)	1,63	Na_2O . 5,41 MoO_3	Na_2O . 4 MoO_3
9)	1,66	Na_2O . 5,88 MoO_3	Na_2O . 4 MoO_3

Die Analysenergebnisse der einzelnen Kristallisationsprodukte sind im Anhang, Seite 49ff., aufgeführt.

Bei den Kristallisationsversuchen an sauren Natriummolybdatlösungen wurden im Azidifikationsbereich 1,16 bis 1,66 drei verschiedene Salze erhalten. Da die Löslichkeiten dieser drei Salze größenordnungsmäßig gleich sind, dürften deren Existenzgebiete (vgl. Abbildung 6) etwa den Existenzgebieten der Ionen in der Lösung entsprechen, aus denen sie entstanden sind.

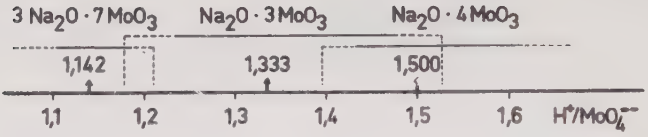


Abbildung 6

Bemerkenswert ist, daß nach Impfen mit einem "Natriumtrimolybdat"-Kristall aus einer Metamolybdatlösung der Azidifikation 1,54 reichliche Mengen des sogenannten Trimolybdats auskristallisierten. Dies deutet auf ein leicht verschiebliches Gleichgewicht zwischen den Ionenarten hin, die diese Salze aufbauen.

Wie die Abbildung zeigt, liegen dagegen keine Anhaltspunkte vor, daß in diesem Azidifikationsbereich noch nennenswerte Mengen an Paramolybdationen im Gleichgewicht vorhanden sind. Das wäre aber die Voraussetzung für die Bildung von Trimolybdat, wenn diese Verbindung, wie Lidqvist annimmt, ein Doppelsalz aus Meta- und Paramolybdat ist.

An Hand der vorliegenden Ergebnisse muß daher angenommen werden, daß dem sogenannten Trimolybdat in Lösung ein selbständiges Ion entspricht. Damit werden die Ergebnisse von J.Byé (33)(34) bestätigt, der dieses Teilchen auf kryoskopischem Wege und durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen hatte. Auf Grund konduktometrischer Untersuchungen hatte auch G.Leuschke (1) die Existenz eines Ions des sogenannten Trimolybdats in Lösung angenommen.

Die Gründe, die I.Lindqvist (6) veranlaßt haben, die sogenannten Trimolybdate als Doppelsalze aufzufassen, werden noch an anderer Stelle diskutiert.

Die hier durchgeführten Untersuchungen haben nebenbei ein reichhaltiges Material an Analysenergebnissen geliefert, wobei speziell für das Natriumparamolybdat eine interessante Feststellung gemacht werden kann. - Neben der Formel $3\ Na_2C\ .\ 7\ MoO_3$ wurde stets auch die Formel $5\ Na_2O.12\ MoO_3$ diskutiert. Der theoretische Wert für das Verhältnis Na/Mo beträgt für die erste Formel o,857, für die zweite o,833.

Bei keiner der zahlreichen in dieser Arbeit durchgeführten Analysen des Natriumparamolybdats wichen die Werte für dieses Verhältnis um mehr als o,oo4 vom Werte o,857 ab. Daher fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten der Formulierung $3\ Na_2O\ .\ 7\ MoO_3$.

IV. Fällungen aus verdünnten Molybdatlösungen

Anlaß für die folgenden Untersuchungen war die Verschiedenheit in den Auffassungen J.Byé's und I.Lindqvists über die Natur des Metamolybdations. Während J.Byé (33) das Metamolybdation in konzentrierteren Lösungen (Konzentration größer als o,8 molar an Molybdän) auf Grund des kryoskopisch gefundenen mittleren Kondensationsgrades von 6 als saures Hexamolybdation $HMo_6O_{20}^{3-}$ formuliert, muß, nachdem I.Lindqvist (7)(8) fand, daß das Ammoniummetamolybdat 8 Mo-Atome in der Elementarzelle enthält, angenommen werden, daß eine Metamolybdatlösung oktomere oder zumindest tetramere Ionen enthält. Um auf einen mittleren Kondensationsgrad von 6 zu kommen, müssen dann allerdings zwei verschiedene Teilchenarten in der Lösung vorhanden sein. So könnten einmal Oktomolybdationen mit Tetramolybdationen im Gleichgewicht stehen. Zum anderen könnten Oktomolybdationen im Gemisch mit monomeren Teilchen jeden mittleren Kondensationsgrad zwischen 1 und 8, z.B. 4, ergeben, wenn etwa 15% des Molybdäns in Form von monomeren Teilchen vorliegen. Zu beachten ist dabei, daß zwei verschieden saure monomere Teilchen beteiligt sein müßten, da ein monomeres Molybdation der Azidifikation 1,5 nicht existieren kann. Das Gleichgewicht müßte formuliert werden:

$$Mo_8O_{26}^{4-} + 2\ H_2O + aq \rightleftharpoons 4\ HMoO_4^- + 4\ MoO_3 \cdot aq\ ,$$

wobei die Frage offenbleibt, ob und wieweit die monomeren Teilchen hydratisiert sind.

Um die Vermutung nachzuprüfen, daß Meta- und Monomolybdationen nebeneinander existieren, sollen Fällungen mit Rubidiumionen vorgenommen werden. Denn das Rubidiummetamolybdat ist im Gegensatz zum Rubidiummonomolybdat schwerlöslich.

A. Das Fällungsprodukt

Bei allen in den folgenden Abschnitten beschriebenen Fällungsversuchen mit Rubidiumionen wurde ein einziges schwerlösliches Salz als Reaktionsprodukt erhalten. Es schied sich in gut ausgebildeten Kristallen aus den Lösungen ab (vgl. Abbildung 7). Die Analyse ergab die Identität des Produktes mit dem von F.Ephraim und H.Herschfinkel (31) beschriebenen Rubidiummetamolybdat, $Rb_2O.4\ MoO_3.2{,}5\ H_2O$, das von diesen Autoren durch Lösen von MoO_3 in einer Rubidiumkarbonatlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure erhalten wurde.

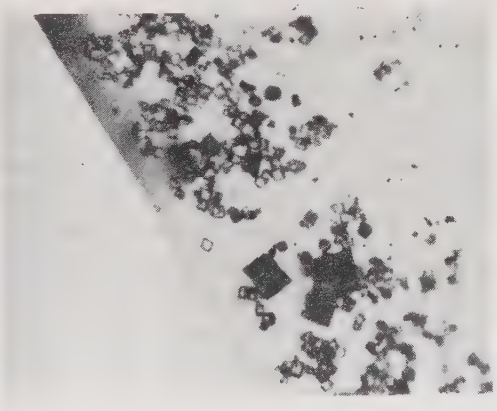


Abbildung 7

In der Literatur wird ferner ein wasserfreies Rubidiummetamolybdat erwähnt. G.Wempe (3o) beschreibt ein Rubidiummetamolybdat, das er aus Rubidiumparamolybdat erhält,indem er dieses mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Die Lösung dampft er auf dem Wasserbad ein und erhält dabei kleine, glänzende, weiße Kristallschuppen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichtlöslich sind. Das entstandene Salz hat nach seinen Angaben die Zusammensetzung $Rb_2O\ .\ 4\ MoO_3$.

Die Analysenmethode blieb die gleiche wie sie bereits beschrieben worden ist. Besondere Vorsicht mußte beim Erhitzen geübt werden, da sowohl Rubidiummetamolybdat wie Rubidiumchlorid schon bei relativ niedriger Temperatur zu schmelzen beginnen.

Die Analyse ergab die Formel

$$Rb_2O \cdot 4\ MoO_3 \cdot 2{,}5\ H_2O \cdot$$

Einzelwerte siehe Anhang, Seite 53.

B. Fällungen von Rubidiummetamolybdat aus verdünnten Molybdatlösungen verschiedener Azidifikation

Jeweils 5o ml der o,1 molaren Molybdatlösungen verschiedener Azidifikation (Darstellung siehe Seite 6) wurden mit 5 ml 1m Rubidiumchloridlösung versetzt. In allen Lösungen, außer in denjenigen mit 1,19 H^+/MoO_4^{2-} und 1,3o H^+/MoO_4^{2-}, setzte nach etwa einer Minute die Bildung von Rubidiummetamolybdat-Kristallen ein. Über Nacht wurden die Lösungen stehen gelassen, und danach der gebildete Niederschlag abgesaugt. Auch nach dieser Zeit war in den Lösungen mit 1,19 H^+/MoO_4^{2-} und 1,3o H^+/MoO_4^{2-} kein Niederschlag entstanden.

In der folgenden Tabelle wird gezeigt, wieviel Prozent des insgesamt vorhandenen Molybdäns in den einzelnen Lösungen durch Rubidiumionen gefällt wurden.

Azidifikation/Insgesamt vor-/Durch Rb^+ nicht/Durch Rb^+nicht der Lösung	handenes Mo	gefälltes Mo	gefälltes Mo in%
1,19 H^+/MoO_4^{2-}	477,9 mg	477,9 mg	1oo,o %
1,3o " "	476,o "	476,o "	1oo,o %
1,34 " "	471,o "	192,9 "	4o,9 "
1,4o " "	479,5 "	1o9,4 "	22,8 "
1,45 " "	479,o "	46,6 "	9,7 "
1,52 " "	474,o "	14,1 "	2,9 "
1,55 " "	482,5 "	9,8 "	2,o "
1,57 " "	479,5 "	6,8 "	1,4 "
1,59 " "	481,o "	8,6 "	1,8 "
1,6o " "	422,5 "	9,5 "	2,2 "
1,64 " "	428,5 "	15,2 "	3,5 "

C. Fällungen aus verschieden konzentrierten Lösungen

Für diesen und die folgenden Versuche mußte eine Molybdatlösung verwendet werden,deren Azidifikation genau 1,5o H^+/MoO_4^{2-} war. Mit Hilfe eines Ionenaustauschers wurde eine Molybdatlösung hergestellt, deren Azidifikation etwas über dem Wert 1,5o H^+/MoO_4^{2-} lag. Nachdem das Verhältnis von Na/ /Mo festgestellt worden war, wurde die errechnete Menge Natronlauge zugegeben, um die gewünschte Azidifikation genau zu erreichen.Die verwendete Molybdatlösung war o,1 molar an Molybdän.

Aus dieser Lösung wurden durch Verdünnen zwei weitere hergestellt,die o,o5 und o,o25 molar an Molybdän waren.

Von den drei verschiedenen Lösungen wurden verwendet:	Dazu wurden die folgenden Mengen 1 m Rubidiumchlorid-Lösung gegeben:
o,1 m 5o cm^3	5 cm^3
o,o5 m 1oo cm^3	1o cm^3
o,o25 m 2oo cm^3	2o cm^3

Einige Minuten nach Zugabe der Rubidiumchloridlösung setzte die Bildung von Rubidiummetamolybdatkristallen ein.

Die Lösungen wurden über Nacht stehen gelassen, und danach vom gebildeten Niederschlag abgesaugt. - Der Niederschlag war in allen drei Fällen Rubidiummetamolybdat der analytischen Zusammensetzung $Rb_2O \cdot 4\ MoO_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$.

Im Filtrat wurde mit 8-Oxychinolin die Menge des nicht gefällten Molybdäns bestimmt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Lösung	Insgesamt vorhandenes Mo	Durch Rb^+ nicht gefälltes Mo	Durch Rb^+ nicht gefälltes Mo in %
o,1 m	478,5 mg	12,3 mg	2,58 %
o,o5 m	478,5 "	13,o "	2,72 "
o,o25 m	478,5 "	23,2 "	4,84 "

D. p_H - Messungen

5o ml o,1 m Molybdatlösung der Azidifikation 1,5o wurden mit 5 ml 1 m Rubidiumchloridlösung versetzt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, und danach von dem abgeschiedenen Rubidiummetamolybdat abgesaugt.

Die p_H-Messung in der Lösung vor und nach der Fällung ergab die Werte 3,4o und 3,83.

Die Konzentration des nach der Fällung in Lösung verbliebenen Molybdäns wurde analytisch bestimmt, und durch Verdünnen der ursprünglich verwendeten o,1 m Lösung eine Lösung dieser Molybdänkonzentration hergestellt. Ihr p_H-Wert betrug 3,84 und entsprach somit innerhalb der Meßgenauigkeit dem p_H-Wert der Lösung nach Fällung mit Rubidiumionen.

Die p_H-Messungen wurden mit einem Meßgerät Type E 187 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Meßelektrode diente eine Glaselektrode, als Vergleichselektrode eine Kalomelelektrode.

E. Ergebnisse der Fällungsversuche mit Rubidiumionen

Die Fällungsversuche mit Rubidiumionen haben gezeigt, daß in einer verdünnten (o,1 m) Metamolybdatlösung keine nennenswerten Mengen an monomeren Molybdationen vorhanden sind. Der von J.Byé (33) gefundene mittlere Kondensationsgrad 4 für eine solche Lösung resultiert daher auf keinen Fall aus einem Gleichgewicht zwischen oktomeren und monomeren Ionen. In diesem Gleichgewicht müßten 14,3 % des gesamten Molybdäns in Form von monomeren Teilchen vorliegen. Selbst in noch weitaus verdünnteren Lösungen (o,o25 m) liegt der Prozentsatz des nicht gefällten Molybdäns weit unter dieser Menge.

Da eine freie Orthomolybdänsäure, H_2MoO_4, nicht beständig ist, müßte aus einer Metamolybdatlösung, in der das Gleichgewicht:

$$Mo_8O_{26}^{4-} + 2\ H_2O + aq \rightleftharpoons 4\ HMoO_4^- + 4\ MoO_3 \cdot aq$$

besteht, Molybdänsäurehydrat ausfallen. Selbst wenn es kolloidal in Lösung bleiben würde, müßte sich beim Verdünnen der p_H-Wert der Lösung stark zum Alkalischen hin verschieben, da das in der verdünnten Lösung verbleibende $HMoO_4^-$ der Azidifikation 1 (p_H 5,5) entspricht. Es findet jedoch nur eine geringfügige p_H-Änderung statt. Eine Fällung von MoO_3.aq ist nicht zu beobachten, weder beim Verdünnen einer Metamolybdatlösung noch beim Ausfällen des schwerlöslichen Rubidium metamolybdats.

Die beste Erklärung für den mittleren Kondensationsgrad 6 einer 1 m Metamolybdatlösung besteht also wohl in der Annahme eines Gleichgewichts zwischen Okto- und Tetramolybdationen im Sinne der Gleichung

$$Mo_8O_{26}^{4-} \rightleftharpoons 2\ Mo_4O_{13}^{2-} .$$

In o,1 m Lösungen liegt dieses Gleichgewicht praktisch bereits vollständig auf der rechten Seite, der Kondensationsgrad ist daher 4.

Die Untersuchungen im folgenden Abschnitt zeigen aller-

dings, daß nicht nur diese beiden Ionenarten in einer Metamolybdatlösung vorhanden sein können, sondern daß ein noch höher aggregiertes Teilchen, das Dodekamolybdation $Mo_{12}O_{39}^{6-}$, mit ihnen im Gleichgewicht stehen muß; es dürfte allerdings in nur so geringer Konzentration vorliegen, daß die mittlere Teilchengröße praktisch nicht beeinflußt wird.

Überraschend ist es, daß aus Lösungen mit der Azidifikation 1,19 und 1,3o mit Rubidiumionen keine Fällung erhalten wurde. Nach J.Byé sind in Paramolybdatlösungen dieser Konzentration die Heptamolybdationen schon deutlich im Sinne der Gleichung:

$$3\ Mo_7O_{24}^{6-} \rightleftharpoons 5\ MoO_4^{2-} + 4\ Mo_4O_{13}^{2-}$$

in Mono- und Tetramolybdationen aufgespalten. Bei der Schwerlöslichkeit des Rubidiummetamolybdats sollte man also eine Fällung erwarten. Wahrscheinlicher ist daher, daß eine Aufspaltung in $HMoO_4^-$ und $Mo_4O_{13}^{2-}$ erfolgt, wobei nur ein weit geringerer Bruchteil des Molybdäns in Form von Tetramolybdationen vorliegen würde:

$$2\ Mo_7O_{24}^{6-} + 5\ H_2O \rightleftharpoons 1o\ HMoO_4^- + Mo_4O_{13}^{2-}\ .$$

V. Der Nachweis eines Dodekamolybdations in Lösung

Ein Dodekamolybdation wurde bereits von G.Jander (3) auf Grund von Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen der Azidifikation 1,75 angenommen. Für die Existenz eines solchen Teilchens in stark sauren Molybdatlösungen spricht vor allem die Tatsache, daß derartige Lösungen z.B. mit Phosphorsäure unter Bildung von Salzen einer Heteropolysäure, z.B. der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure reagieren.

Für die Bildung einer solchen Heteropolysäure sind prinzipiell zwei Mechanismen denkbar:

1) Die "Heterosäure", z.B. die Phosphorsäure, reagiert mit k l e i n e r e n Isopolyanionen und schafft sich aus ihnen eine zusammenhängende Hülle, die sie schließlich nach Art einer Kugelschale allseitig umgibt.
2) Die "Heterosäure" wandert in das bereits vollständig ausgebildete, große, kugelschalenförmige Isopolyanion hinein.

Beide Bildungsmechanismen werden offensichtlich benutzt.

Während die 1-Phosphor-12-Wolframsäure nur gebildet wird, wenn Monowolframat- und Phosphatlösungen gleichzeitig angesäuert werden, bildet sich eine Phosphormolybdänsäure, wie allgemein aus der Analytik bekannt, auch durch Einwirkung von Phosphorsäure auf saure Molybdatlösungen.

Für die Bildung der Phosphorwolframsäure muß wohl Mechanismus 1 angenommen werden, während die Bildung der Phosphormolybdänsäure nach dem zweiten Mechanismus verlaufen wird, zumal nachgewiesen werden kann, daß bereits in der Lösung Heteropolyanionen gebildet werden, in denen ebenso wie im kristallisierten Zustand ein Phosphor-Molybdän-Verhältnis von 1 : 12 vorliegt.

Den Beweis hierfür liefert die im folgenden Abschnitt

beschriebene konduktometrische Titration von Metamolybdatlösung mit Phosphorsäure.

Besonders eindrucksvoll läßt sich der Bildungsmechanismus 2 durch die Reaktionen einer neu entdeckten Verbindung des Dodekamolybdations mit dem Indikator Methylrot beweisen.

A. Konduktometrische Titration von Molybdatlösung mit Phosphorsäure

5o ml einer o,o1 molaren Natriummolybdatlösung der Azidifikation 1,5o wurden konduktometrisch mit Phosphorsäure titriert. Abbildung 8 zeigt die Meßkurve.

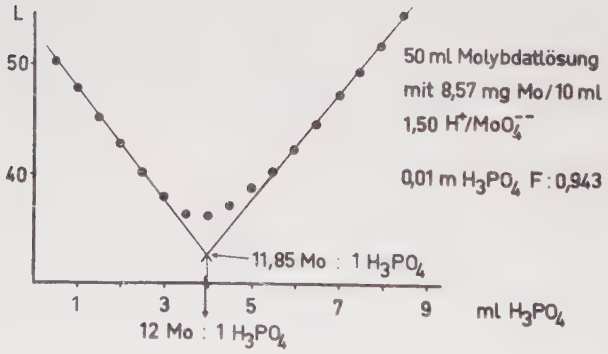


Abbildung 8

Der Schnittpunkt der beiden Leitfähigkeitsgeraden entspricht einem Verbrauch von 3,99 cm^3 H_3PO_4 oder, umgerechnet, einem Verbrauch von 1 Mol H_3PO_4 auf 11,85 Molybdänatome. Damit dürfte die Annahme der unmittelbaren Bildung eines (1 : 12)-Komplexes gerechtfertigt sein. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze, die für diese Mes-

sung angenommen werden muß.

Für diese und die folgenden konduktometrischen Titrationen wurde eine Leitfähigkeitszelle mit einem festen Elektrodenabstand von 3,5 cm verwendet, wie sie von G.Jander und O.Pfundt (39) beschrieben wird. Die Temperatur wurde während der Titration mit Hilfe eines Thermostaten auf 25°C konstant gehalten. Als Meßgerät diente das direktanzeigende Konduktoskop der Firma Metrohm (Type E 165). Die Leitfähigkeitswerte wurden nach jedem Reagenszusatz sehr schnell konstant.

B. Reaktion von sauren Molybdatlösungen mit Methylrot

Gibt man zu einer Molybdatlösung, deren Azidifikation 1,5o oder größer ist, einige Tropfen Methylrotlösung, so färbt sie sich trotz der hohen $[H^+]$ nach kurzer Zeit gelb. - Diese Farbe bleibt auch nach Zugabe beliebiger Mengen 2 n-Mineralsäure bestehen. Dagegen färbt sich die Lösung wieder rot nach Zusatz von Phosphorsäure oder Arsensäure, mit der zuletzt genannten allerdings bedeutend langsamer.

Diese Reaktionen lassen bereits vermuten, daß Methylrot eine ähnliche Verbindung mit Molybdat bildet wie die Phosphorsäure. - Einen weiteren Beweis für eine Verbindungsbildung liefert die Reaktion einer solchen Lösung mit Ammoniak.

Bei der allmählichen Zugabe von Ammoniak zu der gelben Lösung tritt vorübergehend eine Rotförbung auf. Diese Erscheinung kann nur so gedeutet werden, daß die gelbe Verbindung, offenbar von Polymolybdationen gebildet wird, die nur im stärker sauren Medium existenzfähig sind. Von den Hydroxylionen der Ammoniaklösung werden sie bereits bei einem p_H-Wert abgebaut, bei dem der wieder in Freiheit gesetzte Indikator noch als rote Indikatorsäure vorliegt. Nach weiterer Zugabe von Ammoniak bildet dann der Indikator das gelbgefärbte Anion.

Um festzustellen, in welchem Verhältnis Methylrot und Molybdän in dieser Verbindung vorliegen, wurden konduktometrische Titrationen durchgeführt

C. Konduktometrische Titrationen von sauren Molybdatlösungen mit Methylrot

Die Versuchsanordnung bei den hier beschriebenen Titrationen war die gleiche wie bei der Titration mit Phosphorsäure.

Um das Volumen der Titerlösung möglichst klein halten zu können, wurde eine wäßrige Lösung vom Natriumsalz des Methylrot verwendet. Dadurch konnte eine Konzentration an Methylrot von 8 . 10^{-2} Molen/l erreicht werden. Die titrierten Molybdatlösungen waren 10^{-2} molar.

Die Abbildungen 9 - 11 zeigen die konduktometrischen Titrationskurven von drei verschieden konzentrierten Molybdatlösungen der Azidifikation 1,50. - Die zugehörigen Meßwerte siehe Anhang, Seite 54 f.

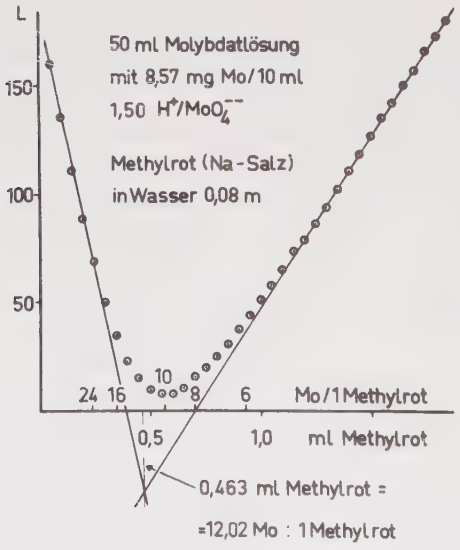


Abbildung 9

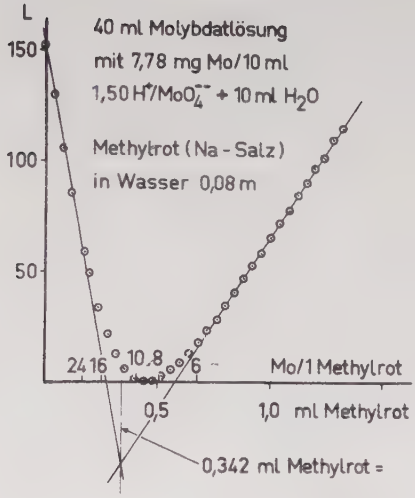
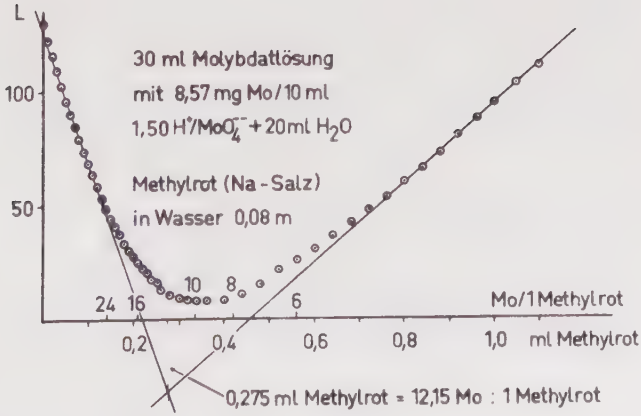


Abbildung 10

Abbildung 11



Der Knickpunkt der Leitfähigkeitsgeraden liegt bei allen drei Messungen bei einem Verhältnis von Methylrot : Molybdän = 1:12. Eine Konzentrationsabhängigkeit dieses Verhältnisses ist nicht festzustellen, sie würde auf eine unvollständige Verbindungsbildung schließen lassen. Andererseits beweist die Tatsache, daß das Verhältnis Methylrot : Molybdän nicht konzentrationsabhängig ist, daß die Verbindung ein starker Komplex ist.

Bei der Zugabe von Methylrot zu einer "Trimolybdat"-Lösung (Azidifikation 1,33) läßt sich keine Farbänderung des Indikators beobachten. - Um nachzuprüfen, ob auch in diesem Azidifikationsbereich Polymolybdationen vorliegen, die zur Verbindungsbildung mit Methylrot fähig sind, wurde eine Molybdatlösung der Azidifikation 1,34 mit einer Lösung des Na-Salzes des Indikators konduktometrisch titriert, siehe Abbildung 12.

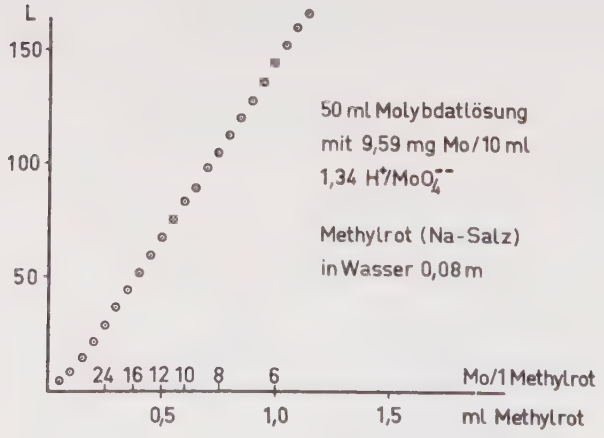


Abbildung 12

Die Leitfähigkeitskurve zeigt keinen Knickpunkt. Eine Verbindungsbildung findet demgemäß nicht statt. - Damit ist

ein weiterer Beweis dafür geliefert worden, daß das sogenannte Trimolybdat nicht, wie I.Lindqvist annimmt, ein Doppelsalz aus Meta- und Paramolybdat sein kann. Wäre dies der Fall, so müßten in dieser Lösung Metamolybdationen vorhanden sein und mit Methylrot reagieren.

D. Spektrophotometrische Untersuchungen

Von der Verbindung zwischen Metamolybdat und Methylrot wurde mit einem registrierenden Spektrophotometer der Firma Beckman - "Beckman DK 1" - für den Bereich von 32o - - 7oo mμ die Kurve der optischen Durchlässigkeit aufgenommen. In der folgenden Abbildung 13 werden drei Kurven wiedergegeben:

1. Methylrot in n/1o Natronlauge
2. " " n/1o Salzsäure
3. " und Molybdat (1,5 H^+/MoO_4^{2-})

Als Vergleichssubstanz wurde Wasser benutzt. - Die Konzentration von Methylrot war bei allen drei Proben $1o^{-5}$Mole/l, die Molybdatlösung war $1o^{-3}$ molar an Molybdän.

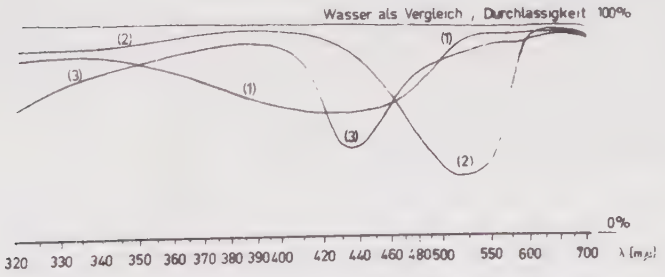


Abbildung 13

Die Durchlässigkeitskurve der Verbindung zeigt ein anderes Bild als die Kurve von Methylrot in Natronlauge. Das Durchlässigkeitsminimum liegt aber bei der gleichen Wellenlänge, ist jedoch viel stärker ausgeprägt. - Die Minima für die gelbe und rote Farbe des Methylrot, 43o mμ und 52o mμ, entsprechen den von F. Reimers (32) angegebenen Werten.

E. Ergebnisse der Untersuchungen zum Nachweis eines Dodekamolybdations

Die Untersuchungen der Molybdatverbindung des Methylrot haben eine weitgehende Analogie zwischen dieser Verbindung und der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure ergeben. Wie durch konduktometrische Messungen gezeigt werden konnte, verbindet sich in Lösung je ein Molekül Methylrot bzw. Phosphorsäure mit je einem Dodekamolybdation.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Methylrot bei dieser Verbindungsbildung in saurer Lösung eine Farbe annimmt, die der Farbe des Indikators im alkalischen Medium sehr ähnlich ist. Das Durchlässigkeitsminimum liegt bei genau der gleichen Wellenlänge.

Eine derartige Verschiebung des Spektrums der Indikatorsäure durch Verbindungsbildung zum Spektrum des Indikatoranions hin wurde schon mehrfach bei der Bildung von Einschlußverbindungen von Indikatoren in Cyclodextrinen beobachtet (F.Cramer (35), W. Broser (41)). Sie wird durch die starke Feldwirkung erklärt, die das Wirtsmolekül auf das zentral angeordnete Gastmolekül ausübt.

Daß die "Heterosäuren" in einer Heteropolyverbindung ebenfalls zentral angeordnet sind, dürfte außer Zweifel stehen; denn es wurde bereits vielfach durch Röntgenstrukturuntersuchungen festgestellt (z.B. J.F.Keggin und J.W.Illingworth (36)). Daher dürfte es auch unzweifelhaft sein, daß die Farbänderung des Indikators bei der Bildung der Verbindung zwischen Dodekamolybdat und Methylrot auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist wie in den genannten

Einschlußverbindungen. - Die Feldwirkung des (anorganischen) Polymolybdations ist besonders groß, wie die starke spektrale Verschiebung des Durchlässigkeitsminimums zeigt. Bei der Bildung von Einschlußverbindungen von Indikatoren in Cyclodextrinen konnten nur geringe Veränderungen der Indikatorspektren festgestellt werden.

Die hier beobachteten Beziehungen zwischen Heteropolyverbindungen und Einschlußverbindungen sind sehr interessant, da sie dazu beitragen, die Bildungsweise der Heteropolyverbindungen zu erklären. Die Austauschbarkeit des Methylrots durch Phosphorsäure zeigt, daß die betreffenden Moleküle in Lösung in bereits fertige Dodekamolybdationen, die offenbar kugelförmig gebaut sind und einen Hohlraum besitzen, eindringen können und dort durch Komplexbindung festgehalten werden, wobei die Bindungsfestigkeit bei der Phosphorsäure größer ist als beim Methylrot.

Ähnliche Vorstellungen wurden vor kurzem im hiesigen Laboratorium bereits für Verbindungen der Dekavanadinsäure mit hydratisierten Kationen entwickelt. Von K.F.Jahr und J.Fuchs (37) wurde für diesen Verbindungstyp der Name "Einschlußkomplex" vorgeschlagen. Der Nachweis, daß für die Verbindungsbildung ein räumlicher Effekt, ein "Einschlußeffekt", maßgeblich ist, konnte bei den Verbindungen der Dekavanadinsäure dadurch geführt werden, daß eine direkte Beziehung zwischen der Beständigkeit der Verbindung und dem Radius des zentral angeordneten Kations festgestellt wurde.

Aus den hier geschilderten Beobachtungen und Überlegungen läßt sich für die Bildung z.B. des Phosphormolybdations folgender Mechanismus annehmen:

Es bildet sich primär ein Einschlußkomplex

$$Mo_{12}O_{39}^{6-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons [Mo_{12}O_{39}(H_2PO_4)]^{7-}$$

aus dem dann durch Kondensation unter Einfluß von H^+ das eigentliche Heteropolyanion hervorgeht:

$$[Mo_{12}O_{39}(H_2PO_4)]^{7-} + 4\,H^+ \rightleftharpoons [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 3\,H_2O$$

Die Annahme, daß das Phosphation im Einschlußkomplex in der Stufe $H_2PO_4^-$ vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure maximal siebenbasig auftreten kann.

VI. Strukturelle Zusammenhänge zwischen den Polymolybdationen

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen und den Ergebnissen von J.Byé (5), I.Lindqvist (6) und G.Leuschke (1) läßt sich folgendes Reaktionsschema für das Molybdatssystem entwickeln. Beim Ansäuern von Monomolybdatlösungen bildet sich als erstes sicher nachweisbares Ion das Paramolybdation $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Wie G.Leuschke durch konduktometrische Titrationen zeigen konnte, verschiebt sich der Neutralisationspunkt des Paramolybdations in Abhängigkeit von der Konzentration. Nur bei hohen Konzentrationen liegt er bei der Azidifikation 1,14 , die der vollständigen Bildung des Paramolybdations entsprechen würde (8 H^+/7 MoO_4^{2-}), bei niedrigen Konzentrationen liegt er tiefer, um sich bei Extrapolation auf die Konzentration 0 der Azidifikation 1 zu nähern. Man kann daraus schließen, daß intermediär das Ion $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ gebildet wird. Dafür spricht auch die Existenz einer 1-Tellur-6-Molybdänsäure, die sich bei der Zugabe von Orthotellursäure zu einer Polymolybdatlösung der Azidifikation 1 bildet (A.Rosenheim (38)). Das Paramolybdation steht in seinem Verhalten dieser Heteropolyverbindung sehr nahe.

Das Hexamolybdation $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ dürfte mit den Hydrogenmonomolybdationen in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht stehen:

$$H_6Mo_6O_{24}^{6-} \rightleftharpoons 6\ HMoO_4^-$$

und befähigt sein, unter Mitwirkung eines Wasserstoffions mit einem Hydrogenmonomolybdation zum Paramolybdation zu kondensieren:

$$H_6Mo_6O_{24}^{6-} + HMoO_4^- + H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O\ ,$$

wobei sich das $HMoO_4^-$ in das Zentrum des ringförmig aus Oktaedern aufgebauten $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ einordnet.

Bei weiterem Ansäuern geht das Paramolybdation in kon-

zentrierter Lösung in das Hexamolybdation $Mo_6O_{20}^{4-}$ über; aus derartigen Lösungen kristallisieren die sogenannten "Trimolybdate". In verdünnter Lösung tritt nach Byé Aufspaltung in das Tetramolybdation, $Mo_4O_{13}^{2-}$, und das Monomolybdation, MoO_4^{2-}, ein; die Azidität der Lösung macht aber die Entstehung von $HMoO_4^-$ wahrscheinlicher:

$$Mo_6O_{20}^{4-} + H_2O \rightleftharpoons Mo_4O_{13}^{2-} + 2\ HMoO_4^- .$$

Bei der Azidifikation 1,5 liegt dann das konzentrationsabhängige Gleichgewicht zwischen dem Ion $Mo_4O_{13}^{2-}$ und seinen Polymeren $Mo_8O_{26}^{4-}$ und $Mo_{12}O_{39}^{6-}$ vor.

Die in verdünnten Lösungen auftretenden Polymolybdationen ähneln den Polychromationen, während die in konzentrierter Lösung vorhandenen und noch stärker die im kristallisierten Zustand vorliegenden Polymolybdationen den Polyanionen des Wolframs, seinem höheren Homologen, ähneln. Der Grund für diese Konzentrationsabhängigkeit der Eigenschaften kann nur darin bestehen, daß das Molybdän fähig ist, leicht seine Koordinationszahl zu ändern. In verdünnter Lösung ist die niedrigere Koordinationszahl 4, im kristallisiertem, also dem dichtesten, Zustand die Koordinationszahl 6 begünstigt.

Ein Vergleich mit den Polywolframaten wäre verfrüht, da die Konstitution dieser Verbindungen selbst noch nicht genügend geklärt ist.

Es sollen aber unter diesem Gesichtspunkt noch einmal die Polymolybdationen im Vergleich zu den Polychromationen betrachtet werden:

Das erste Reaktionsprodukt eines CrO_4^{2-} mit H^+ ist zweifellos ein $HCrO_4^-$, ein Teilchen, das allerdings außer in stark verdünnten Lösungen nicht sehr beständig ist, sondern sich sofort unter Wasserabspaltung zum Dichromation stabilisiert:

$$2\ HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O .$$

Auch bei den Molybdaten tritt als erstes Reaktionsprodukt sicher ein $HMoO_4^-$ auf (Azidifikation 1). Dieses Teilchen stabilisiert sich aber nicht als $Mo_2O_7^{2-}$, sondern es bildet

ein $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ mit sechsfach koordiniertem Molybdän. Noch stabiler als dieses Teilchen ist allerdings das Paramolybdation, so daß das Gleichgewicht:

$$H_6Mo_6O_{24}^{6-} + HMoO_4^- + H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O$$

weitgehend auf der rechten Seite liegt.

Eine weitere Einwirkung von H^+ führt im Chromatsystem zum Trichromation $Cr_3O_{10}^{2-}$ (allerdings bildet sich dieses Teilchen nur in stark konzentrierten Lösungen):

$$3\ Cr_2O_7^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O \quad \text{(Azidifikation 1,33)}$$

Ein entsprechendes Molybdation konnte noch nicht festgestellt werden. Es sind aber in hochverdünnten Molybdatlösungen, in denen ein solches Teilchen auftreten könnte, auch noch keine Ionengewichtsbestimmungen durchgeführt worden. In konzentrierten Lösungen findet man den Kondensationsgrad 6, weshalb anzunehmen ist, daß sich ein intermediär gebildetes $Mo_3O_{10}^{2-}$ leicht zum $Mo_6O_{20}^{4-}$ dimerisiert.

Bei noch stärkerem Ansäuern (Azidifikation 1,5) bildet sich im Chromatsystem ein Tetrachromation $Cr_4O_{13}^{2-}$ (ebenfalls nur in konzentrierter Lösung). Ein analoges, also als Tetraederkette aufgebautes Teilchen existiert offenbar auch im Molybdatsystem, hier allerdings nur in verdünnter Lösung. In konzentrierten Lösungen polymerisiert auch dieses Teilchen unter Bildung von $Mo_8O_{26}^{4-}$ (von I.Lindqvist im Kristallgitter nachgewiesen) und $Mo_{12}O_{39}^{6-}$. Bei diesen Polymerisationsvorgängen muß die Koordinationszahl größer sein als 4. Für das Ion $Mo_{12}O_{39}^{6-}$ läßt sich andererseits aussagen, daß die Koordinationszahl kleiner als 6 sein muß, da ein solches Ion, wenn es aus Oktaedern aufgebaut sein würde, keinen Hohlraum haben könnte. Es muß aber einen besitzen, wie die Reaktionen mit Phosphorsäure und Methylrot gezeigt haben. Das Molybdän muß darin demnach die Koordinationszahl 5 haben.

Daß es prinzipiell möglich ist, ein $Mo_{12}O_{39}^{6-}$ aus MoO_5-Polyedern (quadratischen Pyramiden) aufzubauen, zeigt das Modell in Abbildung 14.

Im kristallisierten Zustand besitzen die Polymolybdate

oktaedrische Baugruppen, da hier die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl naturgemäß noch stärker ist als in konzentrierten Lösungen.

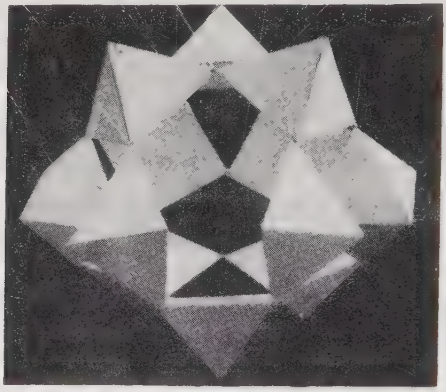


Abbildung 14

Die Fähigkeit des Molybdäns, leicht die Koordinationszahl zu ändern, führt dazu, daß sich die Polymolybdate in mancher Hinsicht anders verhalten als andere Polyanionen.

Bisher galt es als Regel, daß sich die Koordinationszahl eines zur Polyanionenbildung fähigen Ions nur beim Übergang vom basischen ins saure Gebiet erhöhen kann. So haben z.B. die Zentralatome in den Mononiobaten, Monotantalaten und Monowolframaten die Koordinationszahl 4, in den entsprechenden Polyanionen dagegen die Koordinationszahl 6. Der gleiche Wechsel der Koordinationszahl tritt auch beim Molybdän beim Übergang von MoO_4^{2-} zum Paramolybdation auf. Darüber hinaus kann sich jetzt beim Ansäuern von Paramolybdationen je nach Konzentration die Koordinationszahl wieder auf 4 bzw. 5 vermindern.

Weiterhin besteht die Regel, daß der Kondensationsgrad in einem Polysäuresystem mit steigender $[H^+]$ nicht abnehmen kann. Im Molybdatsystem dagegen ist auf kryoskopischem Wege

eindeutig nachgewiesen worden, daß in Lösungen z.B. der Konzentration o,1 m der Kondensationsgrad von 7 bei der Azidifikation 1,14 auf 4 bei der Azidifikation 1,5o absinkt.

Das ist in der Hauptsache eine Folge davon, daß im Molybdatsystem konzentrationsabhängige Polymerisationsgleichgewichte bestehen, die natürlich auch nur dadurch möglich sind, daß das Molybdän die Koordinationszahl leicht ändern kann.

Die einzige Gesetzmäßigkeit, die für alle Polysäuresysteme gültig sein muß, besteht wohl darin, daß das Sauerstoff-Zentralatom-Verhältnis mit zunehmender $[H^+]$ nicht größer werden kann. Das ist thermodynamisch bedingt.

Der energieliefernde Vorgang für die Bildung kondensierter Ionen kann nur die durch H^+ verursachte Wasserabspaltung sein. Für die erwähnten Polymerisationsreaktionen dagegen z.B.

$$3\ Mo_4O_{13}^{2-} \rightleftharpoons Mo_{12}O_{39}^{6-}$$

kann die Energie nur dadurch geliefert werden, daß das Molybdänatom (eventuell auch das Sauerstoffatom) das Bestreben besitzt, in konzentrierter Lösung oder im Kristall eine höhere Koordinationszahl anzunehmen. Der Energieumsatz ist bei diesen Reaktionen aber sicher bedeutend geringer als bei den Kondensationsreaktionen. Es ist bestimmt nicht möglich, daß hierbei eine so große Energiemenge geliefert wird, daß nebenher eine Wasseraufnahme erfolgen kann.

Der thermodynamisch bestimmende Vorgang ist also die Wasserabspaltung unter dem Einfluß von H^+; daher kann in einem Polysäuresystem bei Erhöhung der $[H^+]$ das Sauerstoff-Zentralatom-Verhältnis nicht zunehmen. Bei den in der vorliegenden Arbeit formulierten Reaktionsgleichungen ist diese Bedingung erfüllt, wie die folgende Tabelle zeigt:

Ionenzustand	Atomverhältnis Sauerstoff:Zentralatom
MoO_4^{2-} ,	4,00
$HMoO_4^-$, $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$	
$Mo_7O_{24}^{6-}$	3,43
$Mo_6O_{20}^{4-}$	3,33
$Mo_4O_{13}^{2-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$, $Mo_{12}O_{39}^{6-}$	3,25
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	3,09)40 : 13)

Die Kenntnis dieser Beziehung ist insofern von Interesse, als gerade das Sauerstoff-Zentralatom-Verhältnis von Polyanionen oft ungewiss ist,weil damit gerechnet werden muß,daß die Ionen sogenanntes Konstitutionswasser,das heißt nicht durch Metall ersetzbare H-Atome enthalten.Aus diesem Grunde läßt sich das Sauerstoff-Zentralatom-Verhältnis nicht unbedingt aus dem Base-Säure-Verhältnis der Salze, die im entsprechenden Azidifikationsbereich kristallisieren, errechnen.

VII. Zusammenfassung

Durch Ionenaustausch wurden fremdsalzfreie saure Molybdatlösungen verschiedener Azidifikation dargestellt. Durch Kristallisationsversuche an Natriummolybdatlösungen wurden im Azidifikationsbereich 1,16 bis 1,66 H^+/MoO_4^{2-} drei verschiedene Salze erhalten:

1. Natriumparamolybdat
   $3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3 \cdot 22\ H_2O$
2. Natrium (1:3)-Molybdat
   (sogenanntes Natriumtrimolybdat)
   $Na_2O \cdot 3\ MoO_3 \cdot 6\ H_2O$
3. Natriummetamolybdat
   $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 \cdot 6\ H_2O$

Aus den Kristallisationsversuchen lassen sich Rückschlüsse auf die Existenzbereiche der Ionen, die die entsprechenden Salze bilden, ziehen. Die Kenntnis dieser Existenzbereiche gestattet die Feststellung, daß dem sogenannten Trimolybdat in Lösung ein eigenständiges Ion entsprechen muß. Da J.Byé in konzentrierteren Lösungen (> o,8 m an Molybdän) dieses Azidifikationsbereichs salzkryoskopisch den mittleren Kondensationsgrad 6 festgestellt hat, handelt es sich um ein Hexamolybdation. Keineswegs aber ist es, wie I.Lindqvist angenommen hat, ein Doppelsalz aus Meta- und Paramolybdat.

Für das Paramolybdat konnte an Hand von vielen Analysenergebnissen die Entscheidung zwischen den beiden sehr viel diskutierten Formulierungen $5\ Na_2O \cdot 12\ MoO_3$ und $3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3$ eindeutig zugunsten der Letztgenannten getroffen werden. Die salzkryoskopischen (J.Byé) und konduktometrischen (G.Leuschke) Meßergebnisse sprechen ebenfalls für ein Heptamolybdation.

Durch Fällungen aus Metamolybdatlösungen mit Rubidiumsalzlösungen wurden die konzentrationsabhängigen Gleichgewichte in einer Metamolybdatlösung studiert. Es konnte fest-

gestellt werden, daß monomere Molybdationen in Metamolybdatlösungen mittlerer Konzentration nicht in nennenswerten Mengen vorliegen. Es besteht in solchen Lösungen im wesentlichen ein Polymerisationsgleichgewicht zwischen Tetra- ($Mo_4O_{13}^{2-}$) und Oktomolybdationen ($Mo_8O_{26}^{4-}$). Daneben muß in geringer Konzentration ein Dodekamolybdation ($Mo_{12}O_{39}^{6-}$) existieren. Der Nachweis dieses Teilchens konnte im Rahmen von Versuchen über die Bildung von Heteropolysäuren in Lösung erbracht werden.

Speziell wurde die Bildung von 1-Phosphor-12-Molybdänsäure und die einer Heteropolyverbindung zwischen Methylrot und dem Dodekamolybdation studiert. Durch konduktometrische und spektrophotometrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß 1 Methylrot-Molekel unter Übergang in den Anionenzustand in 1 Dodekamolybdation eingelagert wird und daß der Bildung des 12-Molybdato-phosphat-Ions in wässriger Lösung die Entstehung eines entsprechenden "Einschlußkomplexes" als Zwischenstufe mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgeht.

Bei einem Vergleich zwischen den Polymolybdationen einerseits und den Polychromationen sowie den Polywolframationen andererseits wurden Betrachtungen über den möglichen Bau der Polymolybdationen in Lösung angestellt. Es wurde festgestellt, daß die Polymolybdationen in verdünnter Lösung den tetraedrisch aufgebauten Polychromationen und in konzentrierten Lösungen - besonders aber im kristallisierten Zustand - den oktaedrisch aufgebauten Polywolframationen ähneln. Mit zunehmender Azidität der Lösung wird das Atomverhältnis O:Mo in den jeweils beständigen Anionen immer geringer.

Tabellenanhang

Azidifikation der Stammlösungen (zu Seite 11)

1.c molare Lösungen.

Lösung Nr.	cm^3 Austauscher auf o,1 Mol $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$	Na/Mo	H^+/MoO_4^{2-}	Mittelwert
1)	51,9	o,837	1,163	
		o,852	1,148	1,16 H^+/MoO_4^{2-}
		o,822	1,178	
2)	54,o	o,799	1,2o1	
		o,8o5	1,195	1,2o H^+/MoO_4^{2-}
		o,789	1,211	
3)	58,6	o,683	1,317	
		o,692	1,3o8	1,31 H^+/MoO_4^{2-}
		o,698	1,3o1	
4)	63,o	o,594	1,4o6	
		o,6oo	1,4oo	1,4o H^+/MoO_4^{2-}
5)	67,o	o,512	1,488	
		o,515	1,485	1,49 H^+/MoO_4^{2-}
		o,5o2	1,498	
6)	71,5	o,459	1,541	
		o,46o	1,54o	1,54 H^+/MoO_4^{2-}
7)	72,o	o,431	1,569	
		o,434	1,566	1,57 H^+/MoO_4^{2-}
		o,432	1,568	
8)	75,8	o,37o	1,63o	
		o,369	1,631	1,63 H^+/MoO_4^{2-}

Lösung Nr.	cm^3 Austauscher auf o,1 Mol $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$	Na/Mo	H^+/MoO_4^{2-}	Mittelwert
9)	76,2	o,339	1,661	1,66 H^+/MoO_4^{2-}
		o,34o	1,66o	

Die Kapazität des Austauschers betrug bei den Lösungen 6) und 8) 2,15 mval/cm^3 Austauscher, bei allen anderen Lösungen 2,22 mval/cm^3 Austauscher.

Analysenwerte für die vorhergehende Tabelle:

Lösung Nr.	mg NaCl	mg-Atome Na	mg-Mo-Oxinat	mg-Atome Mo	Na/Mo
1)	162,o	2,771	1377,4	3,3o9	o,837
	1o7,2	1,834	895,9	2,152	o,852
	84,4	1,444	731,1	1,756	o,822
2)	55,1	o,943	49o,7	1,179	o,799
	64,6	1,1o5	571,1	1,372	o,8o5
	46,3	o,792	417,8	1,oo4	o,789
3)	46,o	o,787	479,3	1,152	o,683
	44,7	o,765	46o,o	1,1o5	o,692
	71,9	1,23o	733,2	1,761	o,698
4)	69,o	1,18o	826,8	1,986	o,594
	56,9	o,973	674,7	1,622	o,6oo
5)	84,3	1,442	117o,6	2,812	o,512
	78,8	1,348	1o88,1	2,614	o,515
	53,6	o,916	759,4	1,825	o,5o2
6)	52,9	o,9o5	819,5	1,969	o,459
	49,5	o,846	765,5	1,84o	o,46o
7)	34,1	o,583	563,o	1,353	o,431
	53,7	o,919	882,2	2,119	o,434
	45,4	o,777	748,5	1,798	o,432

Lösung Nr.	mg NaCl	mg-Atome Na	mg Mo-Oxinat	mg-Atome Mo	Na/Mo
8)	42,o	o,718	8o7,9	1,941	o,37o
	44,3	o,757	854,3	2,o54	o,369
9)	4o,6	o,695	853,6	2,o51	o,339
	47,2	o,8o7	989,3	2,377	o,34o

2. o,1 molare Lösungen

Lösung Nr,	cm^3 Austauscher auf o,o5 Mole $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$	Na/Mo	H^+/MoO_4^{2-}	Mittelwert
1)	25,9	o,8o6	1,194	
		o,8o2	1,189	1,19 H^+/MoO_4^{2-}
		o,8o8	1,192	
2)	29,3	o,694	1,3o6	
		o,7oo	1,3oo	1,3o H^+/MoO_4^{2-}
		o,699	1,3o1	
3)	3o,4	o,659	1,341	1,34 H^+/MoO_4^{2-}
		o,66o	1,34o	
4)	31,5	o,6oo	1,4oo	1,4o H^+/MoO_4^{2-}
		o,6o2	1,398	
5)	32,7	o,547	1,453	
		o,552	1,448	1,45 H^+/MoO_4^{2-}
		o,544	1,456	
6)	33,8	o,478	1,522	
		o,482	1,518	1,52 H^+/MoO_4^{2-}
		o,482	1,518	
7)	34,9	o,448	1,552	1,55 H^+/MoO_4^{2-}
		o,451	1,549	

Lösung Nr.	cm^3 Austauscher auf o,o5 Mole $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$	Na/Mo	H^+/MoO_4^{2-}	Mittelwert
8)	36,o	o,428	1,572	1,57 H^+/MoO_4^{2-}
		o,424	1,576	
9)	37,1	o,4o6	1,594	
		o,412	1,588	1,59 H^+/moO_4^{2-}
		o,4o9	1,591	
10)	38,3	o,4oo	1,6oo	
		o,4o5	1,595	1,6o H^+/MoO_4^{2-}
		o,397	1,6o3	
11)	39,4	o,362	1,638	1,64 H^+/MoO_4^{2-}
		o,362	1,638	

Die Kapazität des Austauschers betrug bei allen Lösungen 2,22 mval/cm^3 Austauscher.

Analysenwerte für die vorhergehende Tabelle:

Lösung Nr.	mg NaCl	mg-Atome Na	mg Mo-Oxinat	mg-Atome Mo	Na/Mo
1)	44,4	o,76o	392,6	o,943	o,8o5
	56,7	o,97o	5o3,7	1,21o	o,8o2
	59,1	1,o11	52o,8	1,251	o,8o8
2)	37,3	o,638	382,8	o,919	o,694
	36,9	o,631	375,5	o,9o2	o,7oo
	46,o	o,787	468,4	1,125	o,699
3)	42,o	o,719	453,9	1,o91	o,659
	45,5	o,778	49o,5	1,179	o,66o
4)	35,9	o,614	426,o	1,o22	o,6oo
	4o,o	o,684	472,7	1,135	o,6o2

Lösung Nr.	mg NaCl	mg-Atome Na	mg Mo-Oxinat	mg-Atome Mo	Na/Mo
5)	33,4	o,571	435,1	1,o45	o,547
	37,5	o,641	483,3	1,161	o,552
	32,3	o,552	422,5	1,o16	o,544
6)	2o,9	o,358	311,4	o,748	o,478
	25,3	o,433	373,4	o,897	o,482
	2o,4	o,349	3o1,5	o,724	o,482
7)	21,o	o,359	333,7	o,8o2	o,448
	32,3	o,552	5o9,1	1,223	o,451
8)	37,4	o,64o	622,8	1,496	o,428
	25,5	o,436	428,6	1,o3o	o,424
9)	26,2	o,448	459,4	1,1o4	o,4o6
	33,1	o,566	57o,9	1,371	o,412
	3o,8	o,526	535,8	1,288	o,4o9
1o)	37,2	o,636	661,5	1,589	o,4oo
	36,3	o,62o	652,3	1,531	o,4o5
	31,9	o,545	571,o	1,372	o,397
11)	24,9	o,426	489,7	1,176	o,362
	44,6	o,763	876,6	2,1o6	o,362

Analysenergebnisse der Kristallisationsprodukte

(zu Seite 17)

mg NaCl/mg-Atome/mg Mo-/mg-Atome/Na:Mo / analytische Zusammensetzung					
	Na	Oxinat	Mo		
Fällungsprodukt aus Lösung 1) (1,16 H^+/MoO_4^{2-})					
91,9	1,572	766,8	1,842	o,853	3 Na_2O . 7,o3 MoO_3
71,9	1,23o	598,9	1,439	o,855	3 Na_2O . 7,o2 MoO_3
111,o	1,899	922,5	2,216	o,857	3 Na_2O . 7,oo MoO_3
114,6	1,961	955,9	2,296	o,854	3 Na_2O . 7,o2 MoO_3

mg NaCl/mg-Atome/mg Mo-/mg-Atome/Na:Mo / analytische Zusammensetzung					
	Na	Oxinat	Mo		
Fällungsprodukte aus Lösung 2) (1,2o H^+/MoO_4^{2-})					
93,1	1,591	774,2	1,859	o,856	3 Na_2O . 7,o1 MoO_3
1o1,o	1,729	842,8	2,o25	o,853	3 Na_2O . 7,o3 MoO_3
87,5	1,497	726,o	1,746	o,857	3 Na_2O . 7,oo MoO_3
97,1	1,66o	8o5,1	1,935	o,858	3 Na_2O . 6,99 MoO_3
7o,4	1,2o4	753,1	1,8o9	o,666	Na_2O . 3,oo MoO_3
45,1	o,772	483,o	1,16o	o,665	Na_2O . 3,o1 MoO_3
6o,6	1,o35	65o,5	1,563	o,662	Na_2O . 3,o2 MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 3) (1,31 H^+/MoO_4^{2-})					
6o,5	1,o32	646,6	1,554	o,665	Na_2O . 3,o1 MoO_3
57,1	o,977	6o8,5	1,462	o,668	Na_2O . 2,99 MoO_3
42,7	o,729	455,o	1,o92	o,667	Na_2O . 2,99 MoO_3
Fällungsprodukte aus Lösung 4) (1,4o H^+/MoO_4^{2-})					
89,8	1,536	967,o	2,323	o,661	Na_2O . 3,o3 MoO_3
74,2	1,268	789,1	1,894	o,669	Na_2O . 2,99 MoO_3
6o,1	1,o28	68o,5	1,533	o,67o	Na_2O . 2,98 MoO_3
53,4	o,912	755,o	1,812	o,5o3	Na_2O . 3,98 MoO_3
43,8	o,749	627,5	1,5o9	o,496	Na_2O . 4,o3 MoO_3
5o,6	o,865	711,o	1,7o8	o,5o6	Na_2O . 3,95 MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 5) (1,49 H^+/MoO_4^{2-})					
5o,3	o,859	723,o	1,737	o,496	Na_2O . 4,o3 MoO_3
43,4	o,741	614,1	1,477	o,5o2	Na_2O . 3,98 MoO_3
4o,5	o,692	582,4	1,399	o,495	Na_2O . 4,o4 MoO_3

Mg NaCl/mg-Atome/mg Mo-/mg-Atome/Na:Mo / analytische Zusammensetzung					
	Na	Oxinat	Mo		
Fällungsprodukt aus Lösung 6) (1,54 H^+/MoO_4^{2-})					
48,1	o,822	684,3	1,645	o,5oo	Na_2O . 4,oo MoO_3
61,o	1,o42	876,o	2,1o2	o,496	Na_2O . 4,o3 MoO_3
42,5	o,726	6o3,5	1,448	o,5o1	Na_2O . 3,99 MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 6 A) (1,54 H^+/MoO_4^{2-})					
54,8	o,937	588,o	1,412	o,664	Na_2O . 3,o2 MoO_3
4o,3	o,689	433,9	1,o42	o,661	Na_2O . 3,o3 MoO_3
45,5	o,778	49o,6	1,179	o,66o	Na_2O . 3,o3 MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 7) (1,57 H^+/MoO_4^{2-})					
54,4	o,929	781,7	1,878	o,495	Na_2O . 4,o4 MoO_3
23,7	o,4o5	336,1	o,8o7	o,5o2	Na_2O . 3,99 MoO_3
35,9	o,614	5o6,3	1,218	o,5o4	Na_2O . 3,97 MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 8) (1,63 H^+/MoO_4^{2-})					
41,1	o,7o3	594,8	1,429	o,492	Na_2O . 4,o6 MoO_3
39,7	o,678	566,5	1,362	o,498	Na_2O . 4,o2 MoO_3
42,o	o,718	597,o	1,437	o,5oo	Na_2O . 4,oo MoO_3
Fällungsprodukt aus Lösung 9) (1,66 H^+/MoO_4^{2-})					
58,8	1,oo4	825,o	1,985	o,5o6	Na_2O . 3,95 MoO_3
34,6	o,591	494,1	1,188	o,498	Na_2O . 4,o2 MoO_3
47,3	o,8o8	665,9	1,6o1	o,5o5	Na_2O . 3,96 MoO_3

Einzelwerte der Analysen des Natriumparamolybdats

(zu Seite 13)

Einwaage in mg	133,o	186,1	174,8	212,4
mg NaCl	29,6	41,1	38,6	47,1
mg Na_2O	15,7	21,8	2o,5	25,o
Millimole Na_2O	o,253	o,352	o,331	o,4o2
mg Mo-Oxinat	247,1	341,5	321,9	391,9
mg MoO_3	85,5	118,1	111,3	135,5
Millimole MoO_3	o,594	o,821	o,774	o,942
mg Na_2O+mg MoO_3	1o1,2	139,9	131,8	16o,5
mg H_2O	31,8	46,2	43,o	51,9
Millimole H_2O	1,765	2,562	2,388	2,881
Zusammensetzung	3 Na_2O	3 Na_2O	3 Na_2O	3 Na_2O
	7,o3 MoO_3	7,oo MoO_3	7,o2 MoO_3	7,o1 MoO_3
	2o,95 H_2O	21,85 H_2O	21,64 H_2O	21,45 H_2O

Einzelwerte der Analysen des sogenannten Natriumtrimolybdats (zu Seite 14).

Einwaage in mg	194,8	219,9	286,9	269,2
mg NaCl	37,o	42,1	55,8	49,9
mg Na_2O	19,6	22,3	29,6	26,5
Millimole Na_2O	o,316	o,36o	o,477	o,427
mg Mo-Oxinat	4o1,7	449,7	599,7	532,o
mg MoO_3	138,9	155,5	2o7,4	184,o
Millimole MoO_3	o,965	1,o8o	1,441	1,278
mg Na_2O+mg MoO_3	158,5	177,8	237,o	21o,5
mg H_2O	36,3	42,1	49,9	58,7
Millimole H_2O	2,o15	2,337	2,763	2,555
Zusammensetzung	Na_2O	Na_2O	Na_2O	Na_2O
	3,o5 MoO_3	3,oo MoO_3	3,o2 MoO_3	2,99 MoO_3
	6,36 H_2O	6,45 H_2O	5,8o H_2O	5,98 H_2O

Einzelwerte der Analysen des Natriummetamolybdats

(zu Seite 15)

Einwaage in mg	766,o	365,6	211,o	229,8
mg NaCl	12o,5	57,4	32,8	35,5
mg Na_2O	63,9	3o,4	17,4	18,8
Millimole Na_2O	1,o31	o,491	o,281	o,3o4
mg Mo-Oxinat	1716,7	813,o	47o,7	514,o
mg MoO_2	593,7	281,2	162,7	177,8
Millimole MoO_3	4,124	1,953	1,131	1,234
mg Na_2O+mg MoO_3	657,6	311,6	18o,1	196,6
mg H_2O	1o8,4	54,o	3o,9	33,2
Millimole H_2O	6,o18	2,997	1,716	1,843
Zusammensetzung	Na_2O 4,oo MoO_3 5,84 H_2O	Na_2O 3,98 MoO_3 6,11 H_2O	Na_2O 4,o3 MoO_3 6,1o H_2O	Na_2O 4,o6 MoO_3 6,o6 H_2O

Einzelwerte der Analysen des Rubidiummetamolybdats

(zu Seite 22)

Einwaage in mg	271,8	212,2	1o1,3	294,1
mg RbCl	81,1	63,3	3o,3	87,4
mg Rb_2O	62,7	48,9	23,4	67,6
Millimole Rb_2O	o,335	o,262	o,125	o,361
mg Mo-Oxinat	56o,5	436,5	2o8,9	6o7,3
mg MoO_3	193,8	151,o	72,2	21o,o
Millimole MoO_3	1,347	1,o49	o,5o2	1,459
mg Rb_2O+mg MoO_3	256,5	199,9	95,6	277,6
mg H_2O	15,3	12,3	5,7	16,5
Millimole H_2O	o,847	o,683	o,314	o,914
Zusammensetzung	Rb_2O 4,o2 MoO_3 2,52 H_2O	Rb_2O 4,o1 MoO_3 2,61 H_2O	Rb_2O 4,o1 MoO_3 2,51 H_2O	Rb_2O 4,o3 MoO_3 2,54 H_2O

Meßwerte der konduktometrischen Titrationen von Molybdatlösungen mit Methylrot (zu Seite 30)

1. Titration von 5o ml Molybdatlösung mit 8,57 mg Mo/1o ml

Am Konduktoskop eingestellte Empfindlichkeit: 1o
T : 25°C Methylrot : 8 . $1o^{-2}$ molar.

ml Methylrot	Leitwert	ml Methylrot	Leitwert
o,o52	16o,o	1,ooo	51,3
o,1oo	135,5	1,o5o	58,o
o,15o	111,o	1,1oo	65,o
o,2oo	78,5	1,15o	67,5
o,25o	69,o	1,2oo	73,1
o,3oo	5o,o	1,25o	8o,o
o,35o	34,8	1,3oo	87,8
o,4oo	23,1	1,35o	93,3
o,45o	15,1	1,4o2	1o3,8
o,5oo	1o,o	1,45o	111,3
o,55o	8,1	1,5oo	119,8
o,6oo	8,4	1,55o	127,7
o,65o	1o,5	1,6oo	135,8
o,7oo	15,8	1,652	143,9
o,75o	2o,1	1,7oo	151,8
o,8oo	25,2	1,752	159,5
o,85o	31,1	1,8oo	166,o
o,9oo	37,8	1,85o	173,8
o,95o	44,1	1,9oo	182,o

2. Titration von 4o ml Molybdatlösung mit 7,78 mg Mo/1o ml + 1o ml H_2O .

Empfindlichkeit : 10

T : 25°C Methylrot : 8 . $1o^{-2}$ molar

ml Methylrot	Leitwert	ml Methylrot	Leitwert
o,ooo	153,o	o,68o	18,3
o,o4o	129,8	o,72o	23,7
o,o8o	1o5,9	o,76o	29,1
o,12o	85,5	o,8oo	35,1
o,18o	59,o	o,84o	41,1
o,2oo	49,3	o,88o	47,7
o,241	33,7	o,92o	53,3
o,28o	21,9	o,96o	59,9
o,32o	12,8	1,ooo	66,2
o,36o	6,2	1,o4o	72,3
o,4oo	2,2	1,o8o	78,5
o,44o	o,8	1,12o	85,o
o,48o	1,o	1,16o	9o,8
o,52o	3,o	1,2oo	97,5
o,56o	6,o	1,24o	1o4,2
o,6oo	9,3	1,28o	111,1
o,64o	13,6	1,32o	118,o

3. Titration von 3o ml Molybdatlösung mit 8,57 mg Mo/1o ml+2o ml H_2O

Empfindlichkeit : 1o

T : 25°C Methylrot : 8 . $1o^{-2}$ molar

ml Methylrot	Leitwert	ml Methylrot	Leitwert
o,ooo	13o,o	o,25o	16,3
o,1o	122,8	o,26o	13,o
o,o2o	115,9	o,28o	1o,9
o,o3o	1o9,4	o,3oo	9,5
o,o4o	1o2,7	o,32o	8,7
o,o5o	95,9	o,34o	8,4
o,o6o	9o,3	o,36o	8,7
o,o7o	84,8	o,4oo	8,6
o,o8o	79,2	o,44o	1o,9
o,o9o	73,8	o,48o	15,o
o,1oo	68,9	o,52o	22,o
o,11o	63,5	o,56o	26,3
o,12o	58,4	o,6oo	31,o
o,13o	53,2	o,64o	36,7
o,14o	48,9	o,682	42,8
o,152	44,5	o,72o	48,3
o,16o	4o,8	o,76o	53,9
o,17o	37,5	o,8oo	6o,2
o,18o	33,5	o,84o	66,7
o,19o	29,9	o,88o	73,6
o,2oo	27,4	o,92o	81,2
o,21o	24,8	o,96o	88,4
o,222	22,2	1,ooo	95,1
o,23o	2o,1	1,o5o	1o3,8
o,24o	17,7	1,1oo	111,9

Literaturverzeichnis

(1) G.Leuschke
Dissertation, Math.-Nat.Fakultät,F.U.Berlin 196o

(2) F.Ullik
Liebigs Ann.Chem. 144, 2o4 und 32o (1867)
153, 373 (187o)

(3) G.Jander,F.K.Jahr und W.Heukeshoven
Z.anorg.allg.Chem. 194, 383 (193o)

(4) E.Darmois und J.Périn
C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 177, 764 (1923)

(5) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 463 (1945)

(6) I.Lindqvist
Nova Acta Regiae Soc.Sci.Upsaliensis
Ser.IV , Vol.15 Nr. 1 (Sept.195o)

(7) I.Lindqvist
Ark.Kemi 2, 349 (195o)

(8) I.Lindqvist
Acta chem.scand. 4, 551 (195o)

(9) I.Lindqvist
Ark.Kemi 2, 325 (195o)

(1o) Balanescu
Z.anorg.allg.Chem. 199, 347 (1931)
(G.O.Müller, Praktikum d.quant.chem.Analyse
2.Aufl.Seite 194, S.Hirzel Leipzig 1952)

(11) G.Jander und D.Mojert
Z.anorg.allg.Chem. 175, 27o (1928)

(12) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 524 - 525 (1945)

(13) I.Lindqvist
Acta chem.scand. 2, 88 (1948)

(14) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 521 - 522 (1945)

(15) G.Wempe
Z.anorg.allg.Chem. 78, 3o5 (1912)

(16) W.Lotz
Liebigs Ann.Chem. 91, 49 (1854)

(17) M.Delafontaine
J.prakt.Chem. 95, 136 (1865)

(18) P.Klason
Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 153 (19o1)

(19) A.Junius
Z.anorg.allg.Chem. 46, 428 (19o5)

(2o) G.Wempe
Z.anorg.allg.Chem. 78, 298 (1912)

(21) A.Rosenheim
Z.anorg.allg.Chem. 96, 143 (1916)

(22) A.Travers und L.Malaprade
Bull.Soc.chim.France (4) 39, 1554 (1926)

(23) A.Rosenheim
Z.anorg.allg.Chem. 96, 154 (1916)

(24) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 533 (1945)

(25) A.Rosenheim und J.Felix
Z.anorg.allg.Chem. 79, 298 (1913)

(26) A.Travers und L.Malaprade
Bull.Soc.chim. France (4) 39, 1547 (1926)

(27) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 531 und 534 (1945)

(28) G.Wempe
Z.anorg.allg.Chem. 78, 3oo (1912)

(29) G.A.Barbieri
Atti Reale Accad.naz.Lincei, Rend.
Ser. (5) 28,I, 391 (1919)

(3o) G.Wempe
Z.anorg.allg.Chem. 78, 313 (1912)

(31) F.Ephraim und H.Herschfinkel
Z.anorg.allg.Chem. 64, 264 und 266 (19o9)

(32) F.Reimers
Z.anorg.allg.Chem. 228, 33 (1936)

(33) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 482 (1945)

(34) J.Byé
Ann.Chimie 2o, 495 (1945)

(35) F.Cramer
"Einschlußverbindungen",Seite 87 ff.
Springer Verlag,Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954

(36) J.F.Keggin und J.W.Illingworth
J.Chem.Soc.(London) 575 (1935)

(37) J.Fuchs
Dissertation, Math.-Nat.Fakultät,F.U.Berlin 1960

(38) A.Rosenheim
Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 17, 695 (1911)

(39) G.Jander und O.Pfundt
"Die konduktometrische Maßanalyse",Seite 15
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1945

(4o) I.Lindqvist
Acta chem.Scand. 5, 568 (1951)

(41) W.Broser
Z.Naturforsch. 8b, 722 (1953)

Die vorliegende Dissertation wurde im
Institut für Anorganische Chemie der
Freien Universität Berlin
unter Leitung seines Direktors,
Herrn Professor Dr.K.F.Jahr, angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.K.F.Jahr, gilt mein besonderer Dank für die Themenstellung und die Unterstützung der Arbeit, sowie deren ausführliche Diskussion.

Herrn Dr.J.Fuchs möchte ich an dieser Stelle für viele wertvolle Anregungen danken.

Lebenslauf

Am 12.Januar 1929 wurde ich, Christian Thieme, als Sohn des Amtsgerichtsrats Dr.Oscar Thieme und seiner Ehefrau Marie Thieme geborene Grune in Grimma geboren.

Ostern 1935 wurde ich in Marienberg im Erzgebirge eingeschult. Hier wurde im gleichen Jahre mein einziger Bruder, Rudolf, geboren. Im Jahre 1938 wurde mein Vater nach Dresden versetzt, wo ich noch für ein Jahr die 49.Volksschule besuchte. Danach - von Ostern 1939 bis zur Zerstörung Dresdens, am 13.Februar 1945 - war ich Schüler der Wettinschule. Das Abitur legte ich im Juli 1947 an der Oberschule Radebeul ab.

Erst im Wintersemester 1949/5o konnte ich an der Freien Universität Berlin mein Chemiestudium beginnen.Die Diplom-Vorprüfung legte ich im August 1952,die Diplom-Prüfung im Februar 1958 ab. Meine Diplomarbeit - Papierchromatographische Untersuchungen an Molybdatlösungen - fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr.K.F.Jahr, an. Seit März 1958 arbeitete ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr.K.F.Jahr, an der vorliegenden Dissertation.

In dieser Zeit hörte ich zur Vorbereitung auf das Doktorexamen physikalische Vorlesungen von Herrn Professor Dr.R.Honerjäger und geologische Vorlesungen von Herrn Professor Dr.M.Richter.